

**MIKROBIELLE PROZESSE UNTER
OXIDATIONSMITTEL-LIMITIERTEN
BEDINGUNGEN AN DER
SEDIMENT-WASSER-ÜBERGANGSZONE
IN SEEN**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II
der
UNIVERSITÄT ZÜRICH

von
HELMUT BRANDL
von Olten

Begutachtet von
Prof. Dr. R. Bachofen

Zürich 1987

ADAG Administration & Druck AG

**MIKROBIELLE PROZESSE UNTER
OXIDATIONSMITTEL-LIMITIERTEN
BEDINGUNGEN AN DER
SEDIMENT-WASSER-ÜBERGANGSZONE
IN SEEN**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II

der

UNIVERSITÄT ZÜRICH

von

HELMUT BRANDL

von Olten

Begutachtet von

Prof. Dr. R. Bachofen

Zürich 1987

ADAG Administration & Druck AG



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507228_0051

Wollte jemand ein Experiment entwerfen, in dem möglichst gleichzeitig die ungeheure Vielfalt unseres physikalischen, chemischen und biologischen Kosmos zum Ausdruck käme, so könnte er kaum kühner wählen, als einen See zum Objekt seiner Untersuchungen zu machen.

W. Stumm & D. Imboden (1983)

Allein das U-Boot schafft für den Beobachter die idealen Bedingungen, um mit eigenen Augen die zu studierende Umwelt zu erforschen.

J. Piccard (1982)

INHALTSVERZEICHNIS

	Zusammenfassung	2
Teil 1	Allgemeine Einführung	3
Teil 2	Problemstellung und Zielsetzung	20
Teil 3	Material und Methoden	21
Teil 4	Evaluation und Anwendung eines Dialyse-Porenwassersammlers (DPS)	47
Teil 5	Die Sequenz redoxaktiver Elektronenakzeptoren als Ausdruck unterschiedlicher mikrobieller Aktivitäten in verschiedenen Sedimenthorizonten	102
Teil 6	Durch Diffusion bedingter Transport von gelösten Substanzen im Interstitialwasser als Mass für mikrobielle Aktivitäten	121
Teil 7	Horizontale Inhomogenitäten in Seesedimenten	130
Teil 8	<i>In situ</i> Manipulationen in Seesedimenten zur Veränderung bakterieller Reaktionsmuster	164
Teil 9	Literaturverzeichnis	186

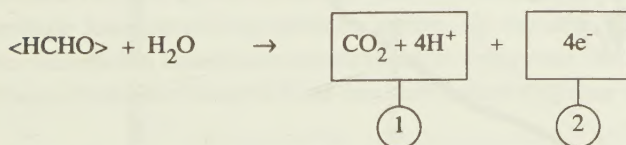
ZUSAMMENFASSUNG

Mikrobielle Prozesse unter oxidationsmittel-limitierten Bedingungen wurden mit Hilfe eines Dialyse-Porenwassersamplers (DPS) untersucht. Es wurde die Anwendbarkeit eines solchen Probenahmesystems in unterschiedlichen Sedimenttypen aus verschiedenen Schweizer Seen geprüft. Um auch aus grossen Wassertiefen Interstitialwasser sammeln zu können, wurden die Probenahmegeräte modifiziert und den technischen Möglichkeiten des bemannten Forschungstauchbootes "F.A.-FOREL" der *Fondation pour l'Etude et la Protection de la Mer et des Lacs* (Leitung Jacques Piccard, Cully (VD)) angepasst. Für den experimentellen *in situ* Einsatz eines DPS wurde aus 15 verschiedenen Membrantypen eine Cellulose-Dialysemembran aufgrund der Diffusionseigenschaften, der biologischen Abbaubarkeit und möglicher Kontaminationen aus der Membranmatrix ausgewählt. Vergleiche mit anderen Methoden zur Gewinnung von Porenwasser (direkte Extraktion, Druckfiltration) zeigten die Zuverlässigkeit der Dialysemethode. Durch die Quantifizierung verschiedener Komponenten wie Nitrat, Mangan(II), Eisen(II), Sulfat, Sulfid, Methan und kurzkettiger flüchtiger Fettsäuren wurde die Sequenz mikrobieller Mineralisierungsprozesse im Sediment des Zürichsees, Genfersees und Cadagnooses charakterisiert und *in situ* Umsatzraten mittels eines Diffusionsmodells abgeschätzt. Ein Vergleich zwischen den drei Ökosystemen zeigte die Dominanz der Sulfatreduktion im Sediment des Cadagnooses und diejenige der Methanogenese an der tiefsten Stelle im Zürichsee. In den Sedimentkissenformationen des Genfersees schienen beide Reaktionen mit der gleichen Intensität abzulaufen. Die charakteristischen Buckelstrukturen lieferten Hinweise auf kleinräumige horizontale Inhomogenitäten im Meter-Massstab. Die Sequenz der Redoxreaktionen war in Kissen- und Grabenformationen identisch. Die Redoxübergangszone (RTZ) aber war in den Sedimenten der Kissen knapp unter der Sedimentoberfläche lokalisiert, während sie in den Gräben, bedingt durch Bioturbation, tiefer ins Sediment hinein verschoben war. Mikrobielle Umsatzraten lagen in den Sedimenten der Buckel zwei- bis dreimal höher als in den Sedimentformationen der Gräben. Die durch Diffusion bedingten Stofftransporte durch die Sediment-Wasser-Grenze wiesen dadurch grosse Variationen innerhalb geringer Flächenausdehnungen auf. Porenwasseranalysen von verschiedenen Stellen im Zürichsee zeigten, dass die Sedimente an der tiefsten Stelle vor Thalwil zu einem Grossteil für Rücklösungs- und Freisetzungsprozesse von reduzierten Verbindungen verantwortlich waren, während die oxischen Sedimente vor Wollishofen nur geringe mikrobielle Aktivitäten aufwiesen. Durch die *in situ* Zugabe von Sulfat über einige Monate in den Sedimenten des Genfersees mit Hilfe von Baugibs oder Gipsgestein wurde die Limitierung dieses Oxidationsmittels aufgehoben und damit der Metabolismus sulfatreduzierender oder fermentierender Bakterien stimuliert. Erhöhte Acetat-, Propionat-, Mangan(II)-, Eisen(II)- und Sulfidkonzentrationen waren die Folge, während die interstitiellen Methankonzentrationen sanken, was als Indikator für eine kompetitiv unterdrückte Methanogenese und/oder für anaerobe Methanoxidation mit Sulfat als Elektronenakzeptor angesehen werden kann.

TEIL 1: ALLGEMEINE EINFÜHRUNG

Unter **Diagenese** versteht man Prozesse, bei welchen allogene und endogene Mineralien Strukturänderungen unterworfen werden und neue Mineralien aus gelösten Komponenten entstehen (HAKANSON & JANSSON, 1983). Es handelt sich dabei um Veränderungen, die in geologisch jungen, rezenten (wenig Druck und geringer Temperatur ausgesetzten) Sedimenten ablaufen (STAUB, 1981). Oft wird aus geologischer Sicht von einer Verfestigung von abgelagertem Lockermaterial zu Sedimentgesteinen gesprochen (HEIERLI, 1983). In aquatischen Ökosystemen dienen Mikroorganismen bei frühdiagenetischen Prozessen als **biogeochemische Katalysatoren**, wobei sie die aus dem Wasserkörper aus allochthonen und autochthonen Quellen sedimentierende, tote Biomasse in den Oberflächensedimenten unter Verwendung verschiedenster Oxidationsmittel mineralisieren. Die Oberflächensedimente bilden die Verbindung zwischen einem zirkulierenden dynamischen Medium, das hauptsächlich von Wasser und den darin gelösten Substanzen dominiert wird, und einem viel stabileren System mit Charakteristiken, die denjenigen des Erdbodens ähnlich sind. Die Verbindungszone zeichnet sich durch intensive **mikrobielle Aktivitäten** aus (Abb. 1). Durch die Rücklösung von Nährstoffen und die Freisetzung von Abbauprodukten beeinflussen Sedimente bzw. deren mikrobielle Katalyseaktivitäten die chemische Zusammensetzung des sedimentnahen Hypolimnionwassers entscheidend.

Bakterien sind verantwortlich für die Zyklierung von Stoffen zwischen dem Sediment und dem Hypolimnion. Die im Sediment ablaufenden **mikrobiellen Mineralisierungsreaktionen** können vereinfachend wie folgt zusammengefasst werden:



wobei <HCHO> den organischen Anteil der abzubauenen Biomasse darstellt und (1) das pH-Puffersystem, (2) das Redox-Puffersystem beeinflussen.

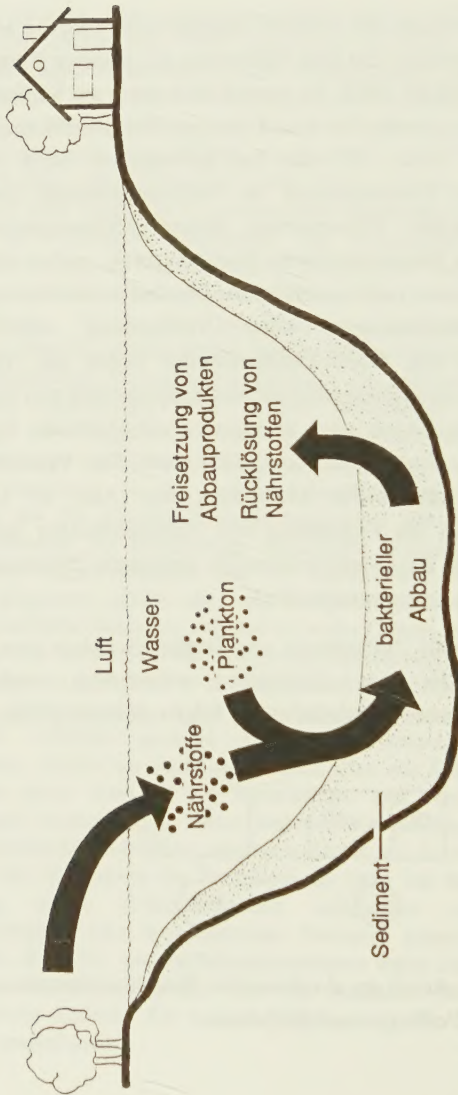


Abb. 1: Schematischer Nährstoffzyklus in einem aquatischen Ökosystem

Verschiedene **Elektronenakzeptoren** wie Sauerstoff, Nitrat, Mangan(IV), Eisen(III), Sulfat oder Kohlendioxid können von einer Vielzahl von Mikroorganismen zur Oxidation von organischen Kohlenstoffverbindungen verwendet werden. Bedingt durch thermodynamische Grundprinzipien und die dominierende Nachschubrichtung von Oxidationsmitteln zeigen Seesedimente eine charakteristische **Vertikalstrukturierung** verschiedenster mikrobieller Aktivitäten bezüglich der verwendeten Elektronenakzeptoren (Abb. 2). Durch die intensiven katalytischen Aktivitäten in Sedimenten eutropher Gewässer kommt es beim Abbau von organischem Material sehr rasch zu einer Limitierung an verfügbaren Oxidationsmitteln (=Elektronenakzeptoren). Gemäss den Prinzipien der thermodynamischen Energieeffizienz und bedingt durch die physiologischen Fähigkeiten der Bakterien wird in den Oberflächenschichten der Sedimente zuerst dasjenige Oxidationsmittel verbraucht, das die thermodynamisch grösste Enthalpieänderung ergibt (Sauerstoff). Da die Zufuhr an Elektronenakzeptoren zum Sediment nur aus dem hypolimnischen Wasserkörper erfolgen kann und durch Diffusionsprozesse limitiert wird, kommt es in den obersten Millimetern des Sediments zu einer raschen Sauerstoffzehrung (Abb. 2), welche für den Sauerstoffhaushalt des Hypolimnions von entscheidender Bedeutung ist (z.B. MORTIMER, 1941; JOLLER, 1985). Die weitere Oxidation des noch vorhandenen organischen Materials besorgen andere Mikroorganismen mit alternativen Elektronenakzeptoren wie Nitrat, Mangan(IV), Eisen(III), Sulfat oder Kohlendioxid, wobei thermodynamische Gesetze und physiologische Charakteristiken der Mikroorganismen die Reihenfolge des Verbrauchs an Oxidationsmitteln bestimmen (Tab. 1a und 1b). Es kommt an der Sediment-Wasser-Grenzschicht zur Ausbildung einer sogenannten **Redoxsequenz** (BERNER, 1981; STUMM & MORGAN, 1981), die charakteristisch für Oberflächensedimente eutropher Gewässer ist (Abb. 2). Das chemische Milieu dieser Schichten wird durch verschiedenste **vertikale Konzentrationsgradienten** geprägt, die aus dem Ungleichgewicht zwischen dem mikrobiellen Oxidationsmittelverbrauch in bestimmten Sedimenthorizonten und dem diffusionsbedingten Nachschub aus dem sedimentnahen Wasser zustande kommen.

Die für den anaeroben Abbau von organischem Material nötigen Elektronenakzeptoren bzw. Oxidationsmittel stammen aus verschiedensten Quellen:

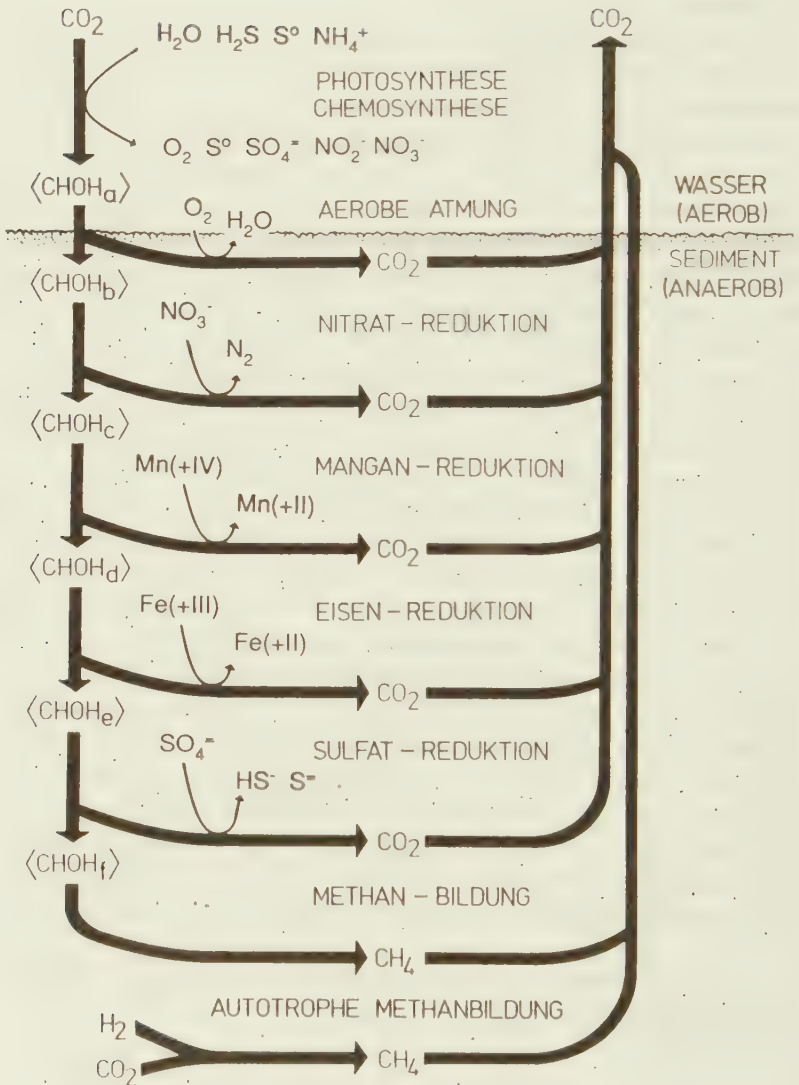


Abb. 2: Einige mikrobiell katalysierte Redoxsequenzen in Seesedimenten.

#	Elektronen- akzeptor	Oxid- zustand	Reduktionsreaktion	Δn					ΔG^0					E^0				
				[a]	[b]	[c]	[d]	[e]	[fJ · mol ⁻¹]	[gJ · mol ⁻¹]	[hJ · mol ⁻¹]	[iV]	[jV]	[kV]	[lV]	[mV]	[nV]	[oV]
1	O	0	$4e^{\oplus} + O_{2(g)} + 4H^{\oplus} \rightarrow 2H_2O$	-4	-474.36	-314.6	-0.815											
2	N	+V	$5e^{\oplus} + NO_3^{\ominus} + 6H^{\oplus} \rightarrow \frac{1}{2}N_{2(g)}$	-5	-600.20	-360.56	-0.747	+ 3 H ₂ O										
3		+III	$3e^{\oplus} + NO_2^{\ominus} + 4H^{\oplus} \rightarrow \frac{1}{2}N_{2(g)}$	-3	-442.14	-282.38	-0.976	+ 2 H ₂ O										
4		+V	$2e^{\oplus} + NO_3^{\ominus} + 2H^{\oplus} \rightarrow NO_2^{\ominus}$	-2	-158.06	-78.18	-0.405	+ H ₂ O										
5		+V	$8e^{\oplus} + NO_3^{\ominus} + 10H^{\oplus} \rightarrow NH_4^{\oplus}$	-8	-679.57	-280.17	-0.363	+ 3 H ₂ O										
6	Mn	+III	$1e^{\oplus} + MnO(OH)_{(s)} + 3H^{\oplus} \rightarrow Mn^{2\oplus}$	-1	-144.69	-24.87	-0.258	+ 2 H ₂ O										
7		+IV	$2e^{\oplus} + MnO_{2(s)} + 4H^{\oplus} \rightarrow Mn^{2\oplus}$	-2	-237.21	-77.45	-0.401	+ 2 H ₂ O										
8	Fe	+III	$1e^{\oplus} + FeO(OH)_{(s)} + 3H^{\oplus} \rightarrow Fe^{2\oplus}$	-1	-91.23	-28.59	-0.296	+ 2 H ₂ O										
9		+III	$1e^{\oplus} + Fe(OH)_{3(s)} + 2H^{\oplus} \rightarrow Fe(OH)^{\oplus}$	-1	-55.12	-24.76	-0.257	+ 2 H ₂ O										
10	S	+VI	$8e^{\oplus} + SO_4^{2\ominus} + 10H^{\oplus} \rightarrow H_2S_{(g)}$	-8	-237.65	-161.75	-0.210	+ 4 H ₂ O										
11		0	$2e^{\oplus} + S_{(s)} + 2H^{\oplus} \rightarrow H_2S_{(g)}$	-2	-33.56	-46.32	-0.240											
12	C	0	$2e^{\oplus} + \langle HCHO \rangle + 2H^{\oplus} \rightarrow \langle HCH_2OH \rangle$	-2	-44.85	-35.03	-0.182											
13		+IV	$8e^{\oplus} + HCO_3^{\ominus} + 9H^{\oplus} \rightarrow CH_{4(g)}$	-8	-175.44	-184.02	-0.238	+ 3 H ₂ O										
14		+IV	$8e^{\oplus} + 2HCO_3^{\ominus} + 9H^{\oplus} \rightarrow CH_3COO^{\ominus} + 4H_2O$	-8	-144.43	-215.03	-0.279											
15		+IV	$4e^{\oplus} + HCO_3^{\ominus} + 5H^{\oplus} \rightarrow \langle HCHO \rangle + 2H_2O$	-4	-18.05	-181.65	-0.471											
16	H	+I	$1e^{\oplus} + H^{\oplus} \rightarrow \frac{1}{2}H_{2(g)}$	-1	0	-39.94	-0.414											

Tab. 1a: Einige mikrobiell katalysierte Elektronenakzeptor-Reaktionen. [a] Anzahl ausgetauschte Elektronen, [b] freie Gibbs-Enthalpie bei Standardbedingungen und pH 0, [c] freie Gibbs-Enthalpie (pH 7), [d] elektrochemisches Potential. Die Reaktionen sind als elektrochemische Halbzellenreaktionen notiert, sodass sie formal mit einem beliebigen Prozess aus Tabelle 1b kombiniert werden können (nach HANSELMANN, 1986).

#	Elektronen- donor	Oxid.- zustand	Oxidationsreaktion	Δn [a]	ΔG^0 [kJ·mol ⁻¹] [b]	ΔG^0 [kJ·mol ⁻¹] [c]	E^0 [V] [d]
17	C	+ II	$\langle \text{HCOOH} \rangle + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	+ 2	+ 22.77	- 97.05	- 0.503
18		0	$\langle \text{HCHO} \rangle + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_2^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	+ 4	+ 18.05	- 181.65	- 0.471
19		- II	$\langle \text{HCH}_2\text{OH} \rangle + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_2^- + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	+ 6	+ 62.9	- 216.68	- 0.374
20		- IV	$\langle \text{HCH}_3 \rangle_{(g)} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_2^- + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	+ 8	+ 175.44	- 184.02	- 0.238
21		- II	$\langle \text{HCH}_2\text{OH} \rangle \rightarrow \langle \text{HCHO} \rangle + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	+ 2	+ 44.85	- 35.03	- 0.182
22		IV	$\langle \text{HCH}_3 \rangle_{(g)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \langle \text{HCHO} \rangle + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	+ 4	+ 157.39	- 2.37	- 0.006
23		- III / + III	$\text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCO}_2^- + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	+ 8	+ 144.43	- 215.03	- 0.279
24		- III / - II / + III	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{HCO}_2^- + 16\text{H}^+ + 14\text{e}^-$	+ 14	+ 260.79	- 378.25	- 0.280
25		- III / - II / + III	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_2^- + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ + CH_3COO^-	+ 6	+ 116.36	- 163.22	- 0.282

Tab. 1b: Einige mikrobiell katalysierte Elektronendonoren-Reaktionen: Oxidation von organischem Material (Legende siehe Tabelle 1b).

Sauerstoff (O_2):

Atmosphärischer Sauerstoff wird in Oberflächenwässern bis zur Sättigung (9.1 mg O_2 /l bei 20 °C und 760 Torr) gelöst (HÜTTER, 1984). Neben dem physikalischen Eintrag aus der Atmosphäre kommt es in der phototrophen Zone eines Wasserkörpers zur biologischen Bildung von Sauerstoff durch photosynthetische Organismen.

Nitrat (NO_3^-):

In fast allen Wässern lässt sich Nitrat nachweisen, wobei die Konzentrationen in Oberflächenwässern 0.4-0.8 mg/l, in verschmutzten Gewässern bis zu 150 mg/l betragen können (HÜTTER, 1984). Nitrat kann einerseits aus mineralischen Quellen (Salpeterlager, Düngerausschwemmungen) stammen, andererseits tritt Nitrat unter aeroben Bedingungen beim Abbau von organischen Stickstoffverbindungen auf, wenn das freigesetzte Ammonium durch nitrifizierende Mikroorganismen zu Nitrat umgewandelt wird.

Mangan ($Mn(IV)$):

Mangan kommt in der Natur häufig zusammen mit Eisen vor und ist in fast allen natürlichen Wässern anzutreffen. $Mn(IV)$ -verbindungen sind schlecht wasserlöslich, werden aber in reduzierendem Milieu zu löslichen $Mn(II)$ -Spezies umgewandelt, welche dann in Konzentrationen von bis zu 10 mg reduziertes Mangan pro Liter vorliegen (HÜTTER, 1984). Die Quellen für Mangan sind die mineralischen Phasen der Erdkruste (meistens repräsentiert durch MnO_2 ; BERNER, 1980; KRUMBEIN & SWART, 1983).

Eisen ($Fe(III)$):

Eisen ist fast immer in Gesellschaft mit Mangan anzutreffen und ist nach Aluminium das häufigste Metall in der Geosphäre. Der Gehalt der Erdkruste beträgt 4.7 %. Schwerlösliche Eisenoxide und -sulfide können unter reduzierenden Bedingungen in die lösliche $Fe(II)$ -Form überführt werden, wobei Konzentrationen von 10 mg reduziertes Eisen pro Liter auftreten können (HÜTTER, 1984).

Kohlendioxid (CO_2): In allen Wässern findet man Kohlendioxid in freier und gebundener Form, welches zum einen aus der Atmosphäre und aus der Auflösung von Gesteinen stammt, zum anderen aus biologischen Abbauprozessen entsteht. Kohlendioxid steht dabei in einem dynamischen Gleichgewicht mit Kohlensäure (H_2CO_3), Hydrogencarbonat (HCO_3^-) und Carbonat (CO_3^{2-}). Der Gehalt eines Wassers bezüglich einer bestimmten Komponente dieses Systems wird weitgehend durch den pH, die Temperatur der Lösung und die Gegenwart anderer freier Ionen bestimmt.

LOVLEY & KLUG (1986) teilen die verwendeten Elektronenakzeptoren entsprechend ihrem Ursprung in verschiedene Kategorien ein. Sie schlagen den Begriff **externer Elektronenakzeptor** vor, um auszudrücken, dass ein bestimmtes Oxidationsmittel nicht in derselben Sedimentzone produziert wird, in welcher es verbraucht wird. Sauerstoff, Nitrat, Mangan(IV), Eisen(III) und Sulfat wären unter diesem Begriff einzuordnen. Ist organisches Material im Überfluss vorhanden (nicht limitierend), wird das Ausmass der einzelnen Abbaureaktionen durch die Verfügbarkeit an externen Elektronenakzeptoren bzw. durch den diffusiven Nachschub aus dem Wasserkörper durch die Sediment-Wasser-Grenzschicht bestimmt. Nach LOVLEY & KLUG (1986) sind die Organismen im methanogenen Sedimenthorizont unabhängig von externen Elektronenakzeptoren, weil für die Disproportionierung von Acetat zu Methan kein Elektronenakzeptor erforderlich ist. Ausserdem wird durch Fermentierer, Sulfatreduzenten, und Methanogene CO_2 produziert, welches als Oxidationsmittel für die autotrophen Methanproduzenten dient. Kohlendioxid wird somit als **interner Elektronenakzeptor** bezeichnet, welcher am Ort seines Verbrauchs bzw. der Methanbildung produziert wird. Obwohl die Unterteilung klar kategorisiert in Elektronenakzeptoren, die dem Sediment dauernd zugeführt werden müssen und solche, die im Sediment selbst gebildet werden können, ist die Neubildung der Begriffe nach LOVLEY & KLUG (1984) unnötig. Die in der Geomikrobiologie verwendeten Begriffe **autochthoner Elektronenakzeptor** für Kohlendioxid und **allochthoner Elektronenakzeptor** für Nitrat, Mangan(IV), Eisen(III) und Sulfat umschreiben den Sachverhalt genügend klar.

Entsprechend dem Oxidationsmittelverbrauch bzw. der Produktion von reduzierten Verbindungen lassen sich rezente Sedimente in verschiedene Klassen einteilen.

BERNER (1981) klassifiziert Sedimente gemäss der Ausprägung des Sauerstoff- bzw. Sulfid-Regimes, wobei jede Sedimentformation charakteristische Mineralphasen aufweist (Abb. 3). **Oxische Sedimente** (z.B. bestimmte kontinentale fluviale Sedimente) sind im Gegensatz zu den anoxischen relativ wenig untersucht. Sie enthalten kein abbaubares organisches Material mehr, da dieses durch aerobe Degradationsprozesse verbraucht wurde. **Anoxische Sedimente** können in zwei Gruppen aufgeteilt werden: In den **sulfidischen Sedimenten** wird durch sulfatreduzierende Bakterien Schwefelwasserstoff gebildet, welcher mit Metallen zu monosulfidischen Phasen reagieren kann, wogegen in **nicht-sulfidischen Sedimenten** kein Sulfat reduziert wird. Enthält das Sediment geringe Mengen an organischem Material, wird dieses durch Nitrat-, Mangan(IV)- und Eisen(III)-reduzierende Prozesse abgebaut, was zu **post-oxischen Sedimenten** führt, in welchen aber der Prozess der Sulfatreduktion noch nicht abläuft. Ist organisches Material jedoch nicht limitierend, kann die gesamte beschriebene Redoxsequenz ablaufen und es kommt zur mikrobiellen Methanproduktion ("**methanische**" Sedimente).

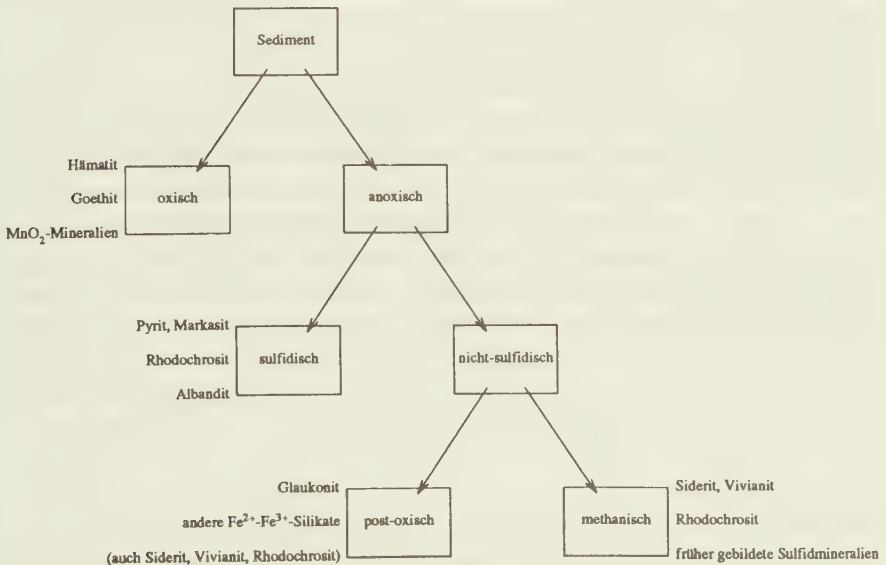
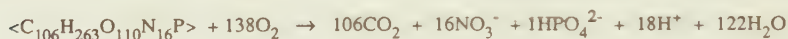


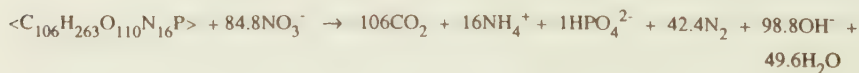
Abb. 3: Geochemische Sedimentklassifikation mit den charakteristischen Mineralphasen (nach BERNER, 1981).

Entsprechend der systematischen Klassifizierung von aquatischen Oberflächensedimenten müssen in den einzelnen in Abb. 3 dargestellten "Kompartimenten" charakteristische Abbauprozesse ablaufen. Eine Vielzahl von spezifischen Mikroorganismen katalysieren diese dissimilatorischen Mineralisierungsreaktionen. Die in der photischen Zone eines Gewässers gebildete Biomasse weist eine relativ konstante Zusammensetzung auf ($C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P$) (REDFIELD et al., 1966; GIOVANOLI, 1980) und wird nach der Sedimentation mit Sauerstoff als terminalem Elektronenakzeptor mineralisiert, was folgendermassen zusammengefasst werden kann:



Ein breites Spektrum von aeroben und fakultativ anaeroben Bakterien sind verantwortlich für die ersten hydrolytischen Abbauschritte des organischen Materials. Das Ausmass des aeroben Abbaus in Oberflächensedimenten ist abhängig vom Input an organischem Material und der Verfügbarkeit an molekularem Sauerstoff (FENCHEL & BLACKBURN, 1979).

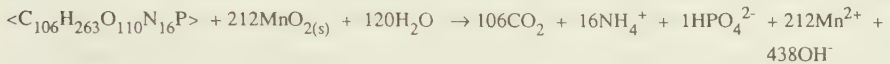
Sinkt der Sauerstoffgehalt des Wassers auf ungefähr 5% der Sättigungskonzentration (BERNER, 1980), werden vorwiegend denitrifizierende Mikroorganismen verantwortlich für die Oxidation der Biomasse unter Verwendung von Nitrat als Elektronenakzeptor. In grossen Tiefen setzt die Denitrifikation schon bei höheren Sauerstoffpartialdrücken ein. Sauerstoff- und Nitratatmung sind also zwei Reaktionstypen, die sich gegenseitig **nicht** vollständig ausschliessen (FENCHEL & BLACKBURN, 1979). Die folgende Gleichung soll die Mineralisierung durch Nitratreduktion illustrieren:



Nitrat wird je nach Redoxverhältnissen über verschiedene Zwischenstufen (NO_2^- , NO , N_2O) zu Stickstoff (N_2) oder Ammonium (NH_4^+) reduziert. Nitratreduzenten (u.a. Arten aus den Gattungen *Pseudomonas*, *Actinobacter*, *Bacillus*, *Micrococcus*) sind fakultative Anaerobier und besitzen ein sehr breites Substratspektrum. Sie sind somit sehr gut an die

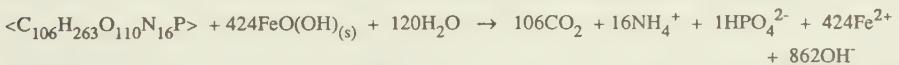
oft wechselnden Bedingungen in den obersten Sedimentschichten angepasst.

Es wird angenommen, dass die Reduktion von Mangan(IV) entweder indirekt durch eine von Mikroorganismen produzierte reduzierende oder saure Umgebung rein chemisch katalysiert wird (FENCHEL & BLACKBURN, 1979), oder dass sie direkt mit einer enzymatischen Reaktion (MnO₂-Reduktase) gekoppelt ist (EHRlich, 1981).



Einzelne Stämme der Gattungen *Bacillus*, *Pseudomonas*, und *Micrococcus* scheinen zur Manganreduktion befähigt (TROSHANOV, 1968). Es gibt aber bisher nur einige wenige Befunde für Stämme von *Bacillus*-Arten, die für eine direkte Verwendung von Mangan als terminalem Elektronenakzeptor sprechen (TRIMBLE & EHRlich, 1970; GHIOSE & EHRlich, 1976). Im Sediment werden zuerst Mn(IV) und Mn(III) aus MnO₂ bzw. MnO(OH), dann Fe(III) aus Fe(OH)₃, FeO(OH), Fe₂O₃ und FePO₄ reduziert und in die löslichen Komponenten Mn(II) und Fe(II) umgewandelt (FENCHEL & BLACKBURN, 1979). Gewöhnlich ist das Interstitialwasser bezüglich der verschiedenen reduzierten Manganmineralien übersättigt, was häufig zu einer Rhodochrosit-Bildung (MnCO₃) führt. Selten werden Reddingit (Mn₃(PO₄)₂ · 3H₂O) und die verschiedenen Formen von MnS gebildet (BERNER, 1980).

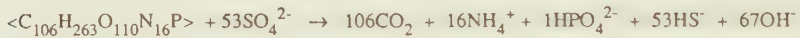
Die mikrobielle Eisen(III)-Reduktion verläuft entsprechend der Mangan(IV)-Reduktion und wird von einer Vielzahl von Bakterien katalysiert (u.a. Arten der Gattungen *Bacillus*, *Aerobacter*, *Pseudomonas*, *Escherichia*, *Proteus*, *Clostridium*, *Achromobacter*, *Staphylococcus*) (NEALSON, 1983).



Die Fähigkeit zur Eisenreduktion scheint aber, im Gegensatz zur Manganreduktion, mit der Reduktion von Nitrat gekoppelt zu sein. Viele Organismen, die befähigt sind, Eisen

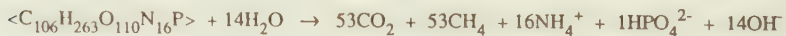
zu reduzieren, können auch Nitrat als Oxidationsmittel verwenden, wobei eine Zugabe von Nitrat die Eisenreduktion hemmt (EHRlich, 1981). Es wurden aber auch eisenreduzierende Organismen isoliert, die keine Nitratreduktase besitzen (OTTOW, 1970). Analog zum Mangan unterscheidet man eine indirekte und eine direkte Eisenreduktion. Im Vergleich zu marinen Systemen weisen Süßwassersedimente relativ hohe Konzentrationen an gelöstem Eisen auf, was die Bildung von reduzierten Eisenmineralien (Vivianit, Greigit, Siderit) ermöglicht (BERNER, 1980).

Das fast ubiquitäre Vorkommen von Sulfat in aquatischen Ökosystemen macht den Prozess der Sulfatreduktion in den Oberflächensedimenten zu einer Schlüsselreaktion im Recycling der aus der Primärproduktion stammenden Produkte (KRUMBEIN & SWART, 1983).



Glucose wird von den sulfatreduzierenden Bakterien nicht direkt verwertet; es dienen vor allem organische Säuren und Alkohole als Kohlenstoffquellen. Dies lässt vermuten, dass einige fermentative Stoffwechselwege, die vorgängig zur Sulfatreduktion ablaufen und keinen terminalen anorganischen Elektronenakzeptor brauchen, energetisch günstiger sind als die Oxidation mit Sulfat (KRUMBEIN & SWART, 1983; RÜETSCHI, 1985). Die Arbeiten von WIDDEL (1980) zeigen das breite Spektrum von Organismen (*Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum*, *Desulfobacter*, *Desulfobulbus*, *Desulfococcus*, *Desulfonema*, *Desulfosarcina*) und deren Verwertung von verschiedensten organischen Kohlenstoffverbindungen. Die den strikten Anaerobiern zugeordneten Sulfatreduzenten lassen sich in zwei Gruppen einteilen: "Vollständige" Oxidierer produzieren CO_2 und H_2S , während "unvollständige" Oxidierer Acetat, Propionat und H_2S bilden können (WIDDEL, 1980; HANSELMANN et al., 1984).

Die Methanogenese bildet die letzte Stufe in der Reaktionsfolge des anaeroben Abbaus von Biomasse.



Hauptsubstrate für methanproduzierende Mikroorganismen in Seesedimenten sind Acetat (heterotrophe Methanbildung) bzw. Wasserstoff und Kohlendioxid (autotrophe Methanbildung). 60 - 70% des gebildeten Methans in Oberflächensedimenten stammen aus Acetat (FENCHEL & BLACKBURN, 1979). Methanbakterien weisen ein sehr begrenztes Substratspektrum auf und sind deshalb auf "Zulieferorganismen" angewiesen, welche komplexe organische Verbindungen in für Methanogene geeignete Kohlenstoffquellen umwandeln (WOLFE, 1979; DUBACH & BACHOFEN, 1985). Nur wenige sind jedoch befähigt, in Reinkultur Acetat als alleinige Kohlenstoff- und Energiequelle zu verwerten wie z.B. die im Sediment vorkommenden Arten *Methanotrix soehngenii* und *Methanosarcina barkeri*. In mikrobiellen Gemeinschaften (im Klärschlamm, Pansen oder Sediment) können methanogene Mikroorganismen durch den Verbrauch des durch Fermentationsreaktionen anfallenden Wasserstoffs das Gleichgewicht einer bestimmten Abbaureaktion so beeinflussen, dass diese — bedingt durch den niedrigen Wasserstoffpartialdruck und den nun günstigeren thermodynamischen Voraussetzungen — ablaufen kann, wie z.B. der Abbau von Propionat durch *Syntrophobacter wolinii* in syntropher Gemeinschaft mit sulfatreduzierenden oder methanogenen Organismen (BOONE & BRYANT, 1980).

In Sedimenten, die eine aktive mikrobielle Sulfatreduktion zeigen, ist keine Methanproduktion feststellbar und man findet wenig oder kein Methan (FENCHEL & BLACKBURN, 1979). Sulfatreduzenten stehen in starker Konkurrenz zu methanproduzierenden Bakterien um vorhandene Substrate (v.a. Acetat und molekularer Wasserstoff) und scheinen aus thermodynamischen und kinetischen Gründen den Methanogenen überlegen zu sein (SCHÖNHEIT et al., 1982). Der durch die Reduktion von Sulfat entstehende Schwefelwasserstoff scheint in hohen Konzentrationen ebenfalls einen hemmenden Einfluss auf methanbildende Bakterien auszuüben, obwohl in Reinkulturen eine gewisse Stimulation der Methanogenese durch die Zugabe von Sulfid beobachtet werden kann (JUD, pers. Mitteilung). Der Mechanismus dieser Inhibition ist aber noch unklar (FENCHEL & BLACKBURN, 1979). LOVLEY & KLUG (1986) entwickelten ein Modell, welches die oft beobachtete Segregation (z.B. CRILL & MARTENS, 1983) von Sulfatreduzenten und Methanogenen in Seesedimenten beschreibt. Sie können damit zeigen, dass bei Sulfatkonzentrationen von 30 μM und mehr die sulfatreduzierenden Bakterien gegenüber den Methanproduzenten im Vorteil sind, weil sie durch ihre Aktivität die Acetatkonzentration im Sediment so verringern, dass den

Methanogenen ein Wachstum verunmöglicht wird. Die räumliche Ausdehnung der methanbildenden und sulfatreduzierenden Zone ist somit abhängig von der Kompetition der beiden Organismengruppen um Acetat und Wasserstoff. Es existieren aber auch einige experimentelle Hinweise für das gleichzeitige Auftreten der mikrobiellen Methanproduktion und Sulfatreduktion im gleichen räumlichen Horizont des Sediments (OREMLAND & TAYLOR, 1978; OREMLAND et al., 1982). Die beiden Reaktionsmechanismen zeigen dann keinerlei Kompetition, wenn man annimmt, dass für die Methanogenese Methanol und Trimethylamin als Kohlenstoffquelle verwendet werden, während Sulfatreduzierer das im Sediment vorhandene Acetat gebrauchen. Obwohl damit die Rolle des Wasserstoffs bei der Konkurrenzierung der beiden Bakteriengruppen noch unklar ist, lässt sich ein simultaner Ablauf von Sulfatreduktion und Methanbildung somit nicht ausschliessen. Eine Ausnahme bildet der von KAISER & HANSELMANN (1982) isolierte "Organismus I" einer zum Abbau von substituierten aromatischen Verbindungen fähigen Mischkultur, der die charakteristischen Merkmale von sulfatreduzierenden Bakterien aufweist, als Kohlenstoffquelle aber Methanol verwerten kann.

Aus dem Spektrum der Organismen, die für den anaeroben Abbau von organischem Material verantwortlich sind, lässt sich leicht ersehen, dass viele Bakteriengruppen existieren, die je nach Verfügbarkeit der einzelnen Elektronenakzeptoren ihren Metabolismus den jeweiligen Umgebungsbedingungen anpassen können. Fakultativ anaerobe Mikroorganismen sind zum Beispiel fähig, bei einer Sauerstofflimitierung auf Nitrat als alternativen Elektronenakzeptoren auszuweichen. In Abwesenheit von Sulfat ist es gewissen Sulfatreduzenten möglich, ihren Stoffwechsel auf fermentative Reaktionen umzustellen (LAANBROEK et al., 1982). Eine ganze Reihe experimenteller Daten (JONES et al., 1983; LAANBROEK et al., 1982; SÖRENSEN, 1982; VOSJAN, 1975; WIDDEL & PFENNIG, 1977; WIDDEL, 1980) belegen die Existenz möglicher **Übergangsorganismen**. Der metabolische Wechsel von einem Oxidationsmittel zu einem anderen (oder zu Fermentationsprozessen) bedarf aber noch eingehender Untersuchungen.

Stofftransporte durch die Sediment-Wasser-Grenzschicht.

Bedingt durch die verschiedensten bakteriellen Aktivitäten in Oberflächensedimenten wird das chemische Milieu dieses Systems charakterisiert durch eine Vielzahl von Stoffgradienten in Abhängigkeit der Tiefe im Sediment (STAUB, 1981), wobei Verbrauch und Produktion der einzelnen Komponenten den Tiefenverlauf bestimmen. Entsprechend der einzelnen Tiefenprofile kommt es an der Sediment-Wasser-Grenze zu einem intensiven Transport von chemischen Spezies ins Sediment hinein oder aus dem Sediment heraus (LERMAN, 1978). **Diffusionsprozesse** stellen deshalb wichtige Mechanismen zur Kontrolle der Konzentration bestimmter Komponenten im überstehenden Wasserkörper dar und sind eng mit dem mikrobiellen Metabolismus verknüpft. Zusätzlich erlaubt der diffusive Austausch einer gelösten Spezies in einem steady-state-System die Beschreibung einer tiefen-integrierenden mikrobiellen Reaktion in einem bestimmten Sedimenthorizont und damit die indirekte Ableitung und Messung von bakteriellen Abbauraten im Ökosystem Seesediment (HAMMOND et al., 1985). Verschiedene Prozesse beeinflussen den Diffusionsflux durch die Sediment-Wasser-Übergangszone:

- Molekulare Diffusionseigenschaften einer gelösten Spezies.
- Porosität und Tortuosität der Sedimentmatrix.
- Physikalische Störungen der Oberflächensedimente durch Strömungen.
- Störungen der Sedimentschichtung durch benthische Makrofauna, was unter dem Begriff **Bioturbation** zusammengefasst wird.
- Bildung von Gasblasen im Sediment und Transport durch die Sedimentoberfläche.
- Reaktive Oberflächen an Sedimentpartikeln.

Während aus dem chemischen Verhalten bestimmter Substanzen in wässrigen Lösungen Prozesse der molekularen Diffusion sowie die Sedimentporosität aus Messungen des Wassergehaltes relativ genau abgeschätzt werden können, stellen die anderen Vorgänge experimentell nur sehr schwer erfassbare Parameter dar.

Gewinnung von Porenwasser

Mikrobiologen, Limnologen, Geologen, alle, die sich für Oberflächensedimente und die darin ablaufenden Prozesse interessieren, sind für ihre experimentellen Arbeiten auf Proben (einerseits festes Material, andererseits Interstitialwasser) aus diesem System angewiesen. Die Zusammensetzung des Porenwassers stellt einen sehr sensitiven Indikator für diagenetische Vorgänge dar (BERNER, 1980). Der Wassergehalt in rezenten Sedimenten variiert von 30-50% in minerogenen Ablagerungen aus Erosionsgebieten, steigt aber bis zu 95-99% in Sedimenten mit grossen Mengen an organischem Material (HAKANSON & JANSSON, 1983). Ein bestimmter Teil des Wassers ist als Film an Sedimentpartikeln adsorbiert oder in chemischen Kristallstrukturen eingebaut. Der Rest bildet eine mobile flüssige Phase in den Zwischenräumen der partikulären Matrix. Für das Studium von chemischen und mikrobiellen Transformationsreaktionen im Sediment und für Untersuchungen von Austauschprozessen durch die Sediment-Wasser-Grenzschicht ist das Sammeln und Analysieren von Porenwasser (Interstitialwasser) von essentieller Bedeutung. Methodisch lassen sich drei Gruppen von Sammeltechniken unterscheiden:

- Sedimentkerne stechen, segmentieren, zentrifugieren (→ Porenwasser im Überstand).
- Sedimentkerne stechen, segmentieren, filtrieren unter Druck (→ Porenwasser im Filtrat).
- *in situ*-Sammeler (Dialyseprinzip) (→ Porenwasser im Dialysekompartiment).

Zur Gewinnung von Porenwasser stellt die Zentrifugation die einfachste Methode dar (SHOLKOVITZ, 1973; EMERSON, 1976), wobei aber Oxidationsprozesse durch Luftsauerstoff oder der Verlust an gelösten Gasen als Probleme auftreten können. Bei der Druckfiltration werden Kernsegmente unter einer Stickstoffatmosphäre in spezielle Presszylinder transferiert und unter Druck ausgepresst (STAUB, 1981; BOLLIGER et al., 1984). Bei Verwendung von hohen Drucken kann es aber zur Bildung von Artefakten kommen (BACCINI, pers. Mitteilung). Für flüchtige Substanzen und Gase ist diese Technik wenig geeignet. Artefakte, die beim Transport der Proben ins Labor oder bei der Gewinnung von Interstitialwasser auftreten können, lassen sich durch die Anwendung von *in situ* Sammelmethoden weitgehend vermeiden. Die Probenahme wird im

allgemeinen mit einem Gerät durchgeführt, welches im Sediment inkubiert werden kann (HESSLEIN, 1976; BRANDL & HANSELMANN, 1981; CARIGNAN, 1984). Das Gerät erlaubt das Plazieren von Dialysekammern, die anfänglich mit destilliertem Wasser gefüllt sind, in einem bestimmten Sedimenthorizont. Eine genügend lange Inkubationszeit ermöglicht eine Gleichgewichtseinstellung von verschiedenen chemischen Komponenten zwischen dem destillierten Wasser in den Kammern des Sammlers und dem umgebenden Porenwasser (Gleichgewichtsdiffusionstechnik). Die Methode eignet sich speziell für das Sammeln von gelösten Gasen und ionischen Komponenten und macht die Gewinnung von sehr sauberen Wasserproben möglich. Im litoralen Bereich eines Gewässers besteht die Möglichkeit, den Porenwassersammler durch Taucher einsetzen zu lassen, während man die exakte Beprobung von profundalen Sedimenten am besten mit Hilfe eines bemannten Tauchbootes ausführt.

TEIL 2: PROBLEMSTELLUNG UND ZIELSETZUNG

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war die qualitative und quantitative Beschreibung von **mikrobiellen Prozessen** an der Sediment-Wasser-Übergangszone mit Hilfe der **Gleichgewichtsdiffusionsmethode**. Es sollte dabei die Anwendbarkeit eines Dialyse-Probenahmesystems in unterschiedlichen Sedimenten und Sedimenttypen geprüft werden. Die gewonnenen Daten sollten einige Reaktionen und Prozesse der anaeroben Biomassemineralisierung im Seesediment unter *in situ* Bedingungen illustrieren, verstehen und quantifizieren helfen. Die bakteriellen Reaktionsmuster bei der Vertikalstrukturierung von Oberflächensedimenten und die damit verbundene Prozessfolge des anaeroben Abbaus unter oxidationsmittel-limitierten Verhältnissen müssen durch **in situ Manipulationen** so verändert werden, dass die Bedeutung und die Regulation von mikrobiellen Prozessen qualitativ geklärt werden.

Diffusive Transportvorgänge durch die Sediment-Wasser-Grenze stehen in direktem Bezug zu mikrobiellen Aktivitäten im darunter liegenden Sediment. Die Quantifizierung von bestimmten Substanzen in verschiedenen Sedimenttiefen und im überstehenden Wasser erlaubt deshalb Austauschvorgänge und die Beurteilung des Einflusses der Transportprozesse auf den Wasserkörper abzuschätzen. Die Erfassung von frühdiagenetischen Prozessen müsste Rückschlüsse über den **Ort und die Intensität** der im Sediment ablaufenden mikrobiellen Umsetzungen ermöglichen. Für die *in situ* Untersuchungen im Zürichsee und Genfersee stand das bemannte Forschungstauchboot "F.A.-FOREL" der *Fondation pour l'Etude et la Protection de la Mer et des Lacs* (Leitung Prof. Jacques Piccard, Cully (VD)) zur Verfügung.

TEIL 3: MATERIAL UND METHODEN

Untersuchte Seen und Probenahmeorte

Zürichsee: Der Zürichsee weist eine Fläche von 89 km² und eine grösste Tiefe von 136m auf. Das flache Becken vor Zürich grenzt sich deutlich vom zentralen Becken vor Thalwil ab. Es treten verschiedene, für jeden Probenahmeort spezifische Sedimenttypen auf. Die Sedimentoberfläche ist charakterisiert durch grossräumige Inhomogenitäten, welche die verschiedenen im Sediment ablaufenden mikrobiellen Aktivitäten reflektieren. An verschiedenen Stellen im See wurden Porenwasserproben aus dem Sediment gewonnen:

- Die tiefste Stelle im See zwischen Thalwil und Herrliberg zeichnet sich durch eine teilweise Anaerobiose in den Herbstmonaten aus, wobei die sauerstoffarme Zone bis mehrere Meter über der Sedimentoberfläche lokalisiert ist. Der Sauerstoffgehalt beträgt oft weniger als 0.2 mg/l (WASSERVERSORGUNG ZÜRICH). Die Konsistenz des anoxischen Sedimentes ist faulschlammartig. Wegen der sich daraus ergebenden Lockerheit lassen sich die Oberflächensedimente nur schwierig beproben. Die Grenzschicht zwischen dem Sediment und dem Wasser ist durch einen Übergang von anaerob zu anaerob bzw. von anaerob zu mikroaerob charakterisiert.
- In 100 m Tiefe vor Küsnacht trifft man auf ausgedehnte *Beggiatoa*-Matten, welche die Sedimentoberfläche auf mehreren Hektaren mit einem weissen schleierartigen Gewebe überziehen. Das Auftreten der *Beggiatoa*-Matten kann als Indikator für mikroaerobe Verhältnisse an der Sediment-Wasser-Übergangszone angesehen werden. Ausserdem lässt das Vorkommen von *Beggiatoa* auf die Existenz von freiem Sulfid im Porenwasser schliessen.
- Vor Wollishofen trifft man in 42 m Wassertiefe in der Nähe der Seewasserfassung Horngasse auf Sedimente, die bis in eine Tiefe von einigen Zentimetern oxidiert sind und aus diesem Grund einen für diese Sedimentformation typischen mikroaerob-aerob-Übergang aufweisen. Der Einfluss der Wasserfassung bzw. der an ihr angebrachten Chlorierungsleitung auf die Aktivität der Mikroorganismen und das chemische Milieu der Oberflächensedimente ist jedoch unbekannt.

- Im litoralen Bereich des Zürichsees finden sich in der Region um Kilchberg aufgrund des relativ hohen Gehaltes an organischem Material anoxische Sedimente, die ein Studium eines anaerob-aerob-Überganges an der Sediment-Wasser-Grenze ermöglichen. Die Wassertiefen der Probenahmeorte bewegen sich hier von 0.5 bis ungefähr 20 m. Bedingt durch diese geringe Tiefe lässt sich ausserdem der Einfluss der saisonalen Temperaturschwankungen auf die bakteriellen Reaktionsmuster in den epilimnischen Sedimenten untersuchen.

Genfersee (Lac Léman): Der holomiktische, eutrophe Genfersee (581 km² gross) weist eine grösste Tiefe von 309 m auf und ist charakterisiert durch Sulfatkonzentrationen, die etwa fünfmal so hoch sind wie im Zürichsee, bedingt durch den relativ hohen Zufluss durch die Rhône. Im Gebiet des Rhônedeltas konnten vor St. Gingolph in einer Wassertiefe von 170 m Porenwasserproben gewonnen werden, die Rückschlüsse auf bakterielle Mineralisationsprozesse im Einflussgebiet der Rhône ermöglichen.

Der Boden des Genfersees ist vom Rhônedelta bis ins zentrale Becken vor Lausanne (etwa 200 km²) von kissenartigen Ausbildungen bedeckt, die das Sediment regelmässig inhomogen erscheinen lassen (VERNET, 1966; BRANDL & HANSELMANN, 1985). Die 30 bis 60 cm grossen "Kissen" sind durch 10 bis 15 cm tiefe "Gräbchen" getrennt. Über die ursprüngliche Bildung dieser Strukturen ist nichts bekannt. Sie scheinen zudem auf grosse Seen wie Genfersee und eventuell Bodensee beschränkt zu sein (GÜDE, pers. Mitteilung). Es bleibt den Limnozoologen vorbehalten abzuklären, inwieweit bodenbewohnende Fische wie z.B. die Trüsche (*Lota lota*), die sich bevorzugt in den Vertiefungen aufhalten, an der Ausprägung und Erhaltung dieser Sedimentstrukturen beteiligt sind. Im Gegensatz zum Zürichsee ist es im Genfersee möglich, mikrobielle Mineralisierungsreaktionen innerhalb kleinräumiger Inhomogenitäten (Kissen-Gräbchen-Strukturen) zu untersuchen.

Cadagnosee (Lago di Cadagno): Der Cadagnosee liegt auf 1923 m Höhe auf der Alpensüdseite und misst an seiner tiefsten Stelle 21 Meter. Bedingt durch seine geographische Lage in einer gipshaltigen Dolomitmulde im Piora-Tal weist das Hypolimnion einen hohen Salzgehalt bzw. hohe Sulfatkonzentrationen (bis 4 mM) auf. Durch den verstärkten Dichteunterschied zwischen dem mixolimnischen und dem monimolimnischen Wasserkörper kommt es zur Ausbildung eines permanent anaeroben

Monimolimnions (DEL DON, 1986). Die stark reduzierten Sedimente des Sees bilden ein ideales System für das Studium des Zusammenwirkens von sulfatreduzierenden, methanogenen und fermentierenden Bakterienmetabolismen in einer anaerob-anaerob-Übergangszone. Sulfatreduktion spielt hier eine dominierende Rolle, im Gegensatz zu Sedimenten, in denen der Sulfatreduktion aufgrund des geringen Sulfatgehaltes eine untergeordnete Bedeutung zukommt (z.B. Zürichsee). Mit dem Sammeln von Porenwasser aus Sedimenten des Mixolimnions und solchen des Monimolimnions wird zudem ein Vergleich zwischen den beiden Sedimentformationen ermöglicht.

Rotsee: Wegen der geringen Wassertiefe von 16 m kommt es im Rotsee, bedingt durch den Nährstoffreichtum anthropogenen Ursprungs, in den Herbstmonaten zur Ausbildung eines anoxischen, sulfidhaltigen Hypolimnions (STADELMANN, 1982), das aber im Gegensatz zum Cadagnosee nicht permanent anoxisch ist, sondern bei der Umwälzung wieder mit Sauerstoff versorgt wird. Im Rahmen des "FEMS Advanced course in microbial ecology, 1982" konnten im Rotsee an der tiefsten Stelle durch den Einsatz von Tauchern Interstitialwasserproben gewonnen werden, die Untersuchungen bakterieller Reaktionsmuster in Oberflächensedimenten bei einem anaerob-anaerob-Übergang der Sediment-Wasser-Grenzschicht ermöglichten.

Soppensee: Aus dem Epilimnion des Soppensees (max. Tiefe 23 m), einem zwischen Willisau und Wolhusen im Luzerner Hinterland gelegenen eutrophen Gewässer, wurden Porenwasserproben aus 1.5 m Wassertiefe gesammelt. Charakteristisch für die beprobten Sedimentformationen ist ein scharfer Übergang von aeroben zu anaeroben Verhältnissen an der Sedimentoberfläche.

Zugersee: Analog den Oberflächensedimenten in 100 m Tiefe im Zürichsee vor Küsnacht trifft man im Zugersee in einer Wassertiefe von 35 m auf grossflächig ausgedehnte *Beggiatoa*-Matten, die ihre Existenz mikroaeroben Verhältnissen an der Sedimentoberfläche und freiem Sulfid im Interstitialwasser verdanken.

Sedimente im Zürichsee, im Léman und im Lago di Cadagno wurden intensiv, jene im Rotsee, Soppensee und Zugersee nur sporadisch untersucht.

Dialyse-Porenwassersammler (DPS)

Der Interstitialwassersammler besteht aus einer 800x120x15 mm grossen Plexiglasplatte (HESSLEIN, 1976; BRANDL & HANSELMANN, 1981), welche mit sterilem destilliertem Wasser gefüllte Kammern enthält, angeordnet in 41 Reihen im Abstand von 15 mm (Abb. 4). Der Durchmesser einer Dialysekammer beträgt 15 mm. Pro Kammer stehen somit ungefähr 2.5 ml Wasser für die chemischen Analysen zur Verfügung. Pro Reihe können bis zu fünf parallele Proben entnommen werden. Vor dem Einsatz des Probensammlers werden die einzelnen Dialysekompartimente mit 10%iger Salzsäure mit Hilfe von Wattestäbchen gereinigt, um allfällig vorhandene Metalloxide zu lösen, und sie anschliessend mit destilliertem Wasser wegzuwaschen. Um Verunreinigungen der Porenwasserproben mit organischen Stoffen aus dem Vorlagewasser auszuschliessen, spült man die Kammern nach dem Trocknen mit Äthanol. Mit den 3 mm starken Deckblättern werden Cellulose-Dialysemembranen (Ausschlussgrenze bei MG 6000 bis 8000; Visking, UNION CARBIDE), welche vorgängig in destilliertem Wasser gewaschen wurden, mittels Polyamidschrauben aufgespannt. Nach dem luftblasenfreien Füllen der Dialysekammern mit sterilem destilliertem Wasser wird die rückseitige Membran in gleicher Weise befestigt. Der Porenwassersammler wird in mit feuchtem Haushaltspapier ausgekleidete Aluminiumfolie eingepackt, um das Verdunsten von Wasser aus den Dialysekompartimenten zu verhindern. Derart kann der Porenwassersammler im Kühlraum einige Tage aufbewahrt werden. Bei der Probenahmestelle entfernt man die Aluminiumfolie und inkubiert den Sammler im Sediment. Nach einer Äquilibrierungszeit von 1 bis 2 Wochen (BRANDL & HANSELMANN, 1981) entfernt man die Diffusionsplatte aus dem Ökosystem, entnimmt die Proben und fixiert sie entsprechend der jeweiligen Analyseverfahren für die betreffenden chemischen Komponenten des Interstitialwassers. Die grosse Anzahl Dialysekammern ergibt eine relativ feine Auflösung der analysierten Tiefenprofile und erlaubt eine partikelfreie Entnahme des nach der Gleichgewichtseinstellung gewonnenen Porenwassers.

Die Auflösung von 15 mm ist für einige Anwendungen jedoch unbefriedigend. Zum Beispiel lassen sich Sauerstoff- oder Nitrat-Tiefenprofile nur in ungenügender Weise beproben. Aus diesem Grund wurde für eine bestimmte Komponente an der Sediment-Wasser-Grenze eine verfeinerte Tiefenauflösung angestrebt. Eine Verringerung des

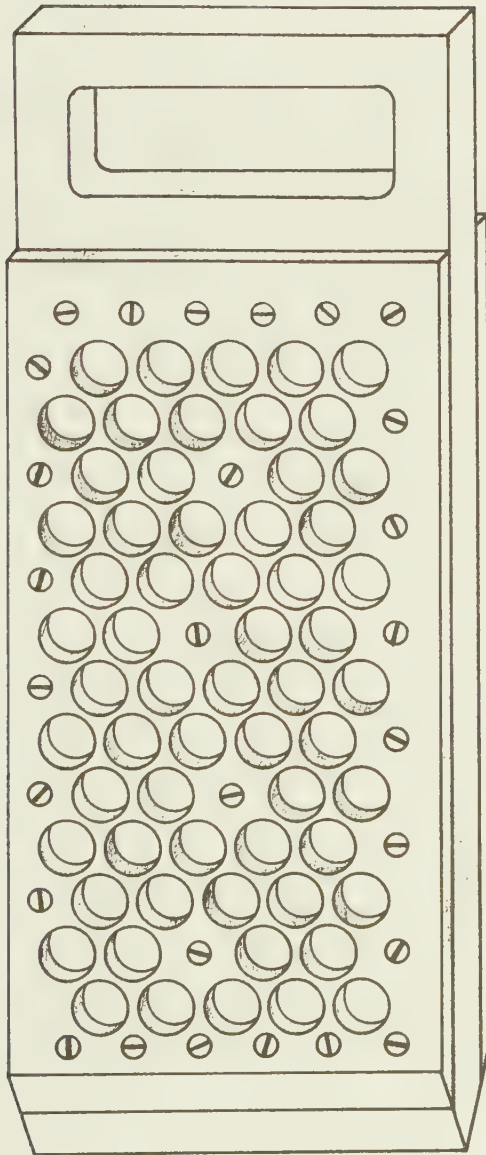


Abb. 4: Schematische Darstellung eines Dialyse - Porenwassersamplers (DPS). Plexiglasplatte 800x120x15 mm, 41 Reihen á 5 Löcher, Messbereich 61.5 cm, Volumen jedes einzelnen Kompartimentes 2.5 ml.

Durchmessers der Dialysekompartimente ist jedoch mit einer Volumenverkleinerung des zu gewinnenden Interstitialwassers verbunden, was aus analytischen Gründen unbedingt vermieden werden sollte. Die Anordnung der Dialysenkammern eines Diffusionssammlers wurde deshalb so gewählt, dass sich die einzelnen Reihen in ihrer geometrischen Anordnung überlappen, womit eine zwar überlappende, aber verfeinerte Auflösung von 7 mm erreicht wurde. Durch Modifikation der Deckblätter, mit denen die Dialysemembran auf den Sammler aufgespannt wird, konnte eine Beprobung der Sediment-Wasser-Übergangszone im Abstand von 3 mm erreicht werden.

Das Tauchboot: Geeignetes Werkzeug für das Studium von mikrobiellen Prozessen in Sedimenten tiefer Seen

Mit dem Erreichen der grössten Tiefe des Ozeans (11000 m) vor Guam am 23.1.1960 durch PICCARD und WALSH begann ein neues Zeitalter der Tiefseeforschung. Erstmals war es Menschen möglich, mit einem Tauchboot in jede beliebige Meerestiefe vorzudringen. Obwohl bis vor kurzem nur rein technische Aspekte des Abtauchens und der sicheren Rückkehr zur Wasseroberfläche im Vordergrund standen, wurde schon bald einmal das Tauchboot für wissenschaftliche Erkundungsfahrten und experimentelle Unterwasserarbeiten eingesetzt. Amerikaner ("Alvin", "Sea Cliff", "Nemo", "Sealink", "Makakai", "Deepview"), Franzosen ("Cyana") und Kanadier ("Pisces IV") benützen bemannte Forschungstauchboote für wissenschaftliche Zwecke zur Erkundung der Tiefsee (HANSELMANN, 1985). Auch in europäischen Binnengewässern sind in den letzten Jahren vermehrt Tauchboote ("F.A.-Forel", "Geo", "E2") zur Erforschung aquatischer Systeme eingesetzt worden. Anfangs Mai 1986 erlebte die "Austria 1" im Bodensee ihre Jungfernfahrt.

Ein Tauchboot ermöglicht dem Wissenschaftler, seine Experimente im See bzw. an der Sedimentoberfläche selbst und mit grösstmöglicher Zuverlässigkeit und Präzision durchzuführen. Für die Experimentierarbeiten im Genfersee und im Zürichsee war es uns möglich, Tauchfahrten mit dem Forschungs- und Arbeitsunterseeboot "F.A.-Forel" von Prof. Jacques Piccard zu unternehmen (Abb. 5). Die "F.A.-Forel" bietet drei Personen Platz und ist für eine Maximaltiefe von 500 m zugelassen. Bei maximaler Betriebsbelastung sind Tauchgänge von acht Stunden möglich. Ein externer hydroelektrischer Greifarm erlaubt präzises Arbeiten, das Aussetzen und Bergen von Experimentiergeräten und die Entnahme von Wasser- und Sedimentproben. Durch die autonome Mobilität und die damit verbundenen Beobachtungs- und Experimentiermöglichkeiten kann ein bemanntes Tauchboot eine wichtige Lücke bei der Erforschung aquatischer Ökosysteme schliessen (TREADWELL, 1977) und eine "blinde" Probenahme von der Wasseroberfläche aus ersetzen.

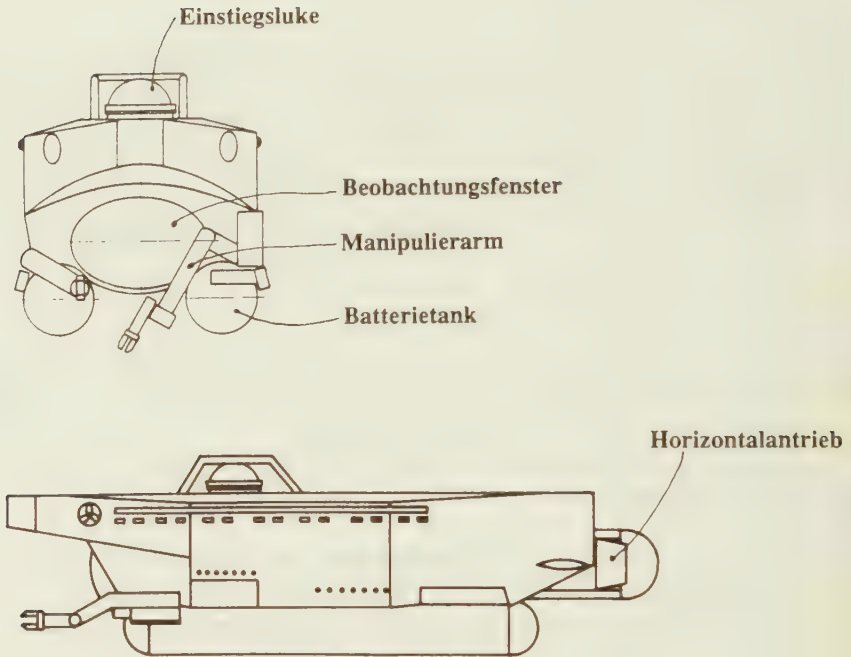


Abb. 5: Front- und Seitenansicht der "F.-A. Forel", Forschungsboot der *Fondation pour l'Etude et la Protection de la Mer et des Lacs* (Leitung Prof. Jacques Piccard).

Adaptationen des Dialyse-Porenwassersammlers und der Kernstechgeräte für den Einsatz mit dem Tauchboot

Um den Einsatz eines Dialyse-Porenwassersammlers (DPS) in grossen Wassertiefen mit Hilfe eines Tauchbootes zu gewährleisten, waren entsprechend den technischen Möglichkeiten des Unterseebootes bzw. dessen Manipulierarm gewisse apparative Adaptationen der Probenahmegeräte nötig.

Im Genfersee wurde vor Lausanne-Ouchy in einer Wassertiefe von 250 m eine permanente Unterwasserstation eingerichtet, was ein wiederholtes Antauchen dieser Stelle ermöglichte, und erlaubte, im Sediment ausgesetzte Experimentiergeräte leichter wieder zu finden. Aus diesem Grund war eine 200 m lange Nylonleine genau in Ost-West-Richtung verlegt worden, an welcher die einzelnen Probensammelgeräte positioniert wurden. Bei genauer Navigation des Oberflächen-Begleitbootes war es möglich, die Unterwasser-Experimentierstelle auch bei oft widrigen Witterungsverhältnissen rasch aufzufinden.

Vor dem Abtauchen wurde der DPS mit einer speziellen Halterung versehen, um dem Manipulierarm eine bessere Greifmöglichkeit zu bieten (Abb. 6). An zwei 11 x 12 cm grosse PVC-Platten, die mit drei Schrauben am Griff des Sammlers festgeklemt wurden, war ein 14 cm langer PVC-Zylinder ($\varnothing$ 6 cm) aufgesetzt worden, versehen mit einem Kunststoff-Ring (Abb. 6). Dieser Griff erlaubte ein präzises Manipulieren des DPS und das Einsetzen senkrecht zur Sedimentoberfläche.

Für den Transport des Dialyse-Porenwassersammlers wurde an der Aussenseite des Tauchbootes eine Halterung angebracht, die das gleichzeitige Mitführen von bis zu vier Dialyse-Sammlern gestattete (Abb. 7). Zwei 0.8 x 20 x 70 cm grosse PVC-Platten, die mit acht Federn zusammengepresst wurden, dienten zur Aufnahme einer Gleichgewichtsdiffusionsplatte. Am einen Ende besass das Transport-"Etui" ein konisches Ansatzstück aus Chromstahl-Blech, welches das Einführen des Interstitialwassersammlers erleichterte. Vor dem Tauchen wurden die mitzuführenden DPS in die Transportvorrichtung eingeführt und diese extern mit der Halterung nach unten in Reichweite des Arbeitsarms am Tauchboot befestigt. Es wurde damit ein beschädigungsfreier Transport beim Aussetzen und Bergen der DPS gewährleistet.

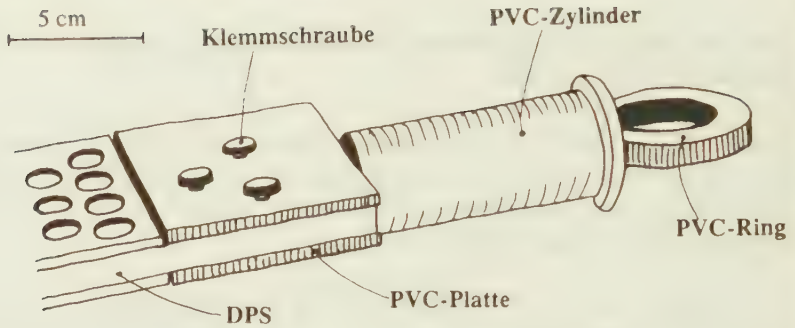


Abb. 6: Halterung zum Ergreifen eines DPS mit dem Manipulierarm des Tauchbootes.

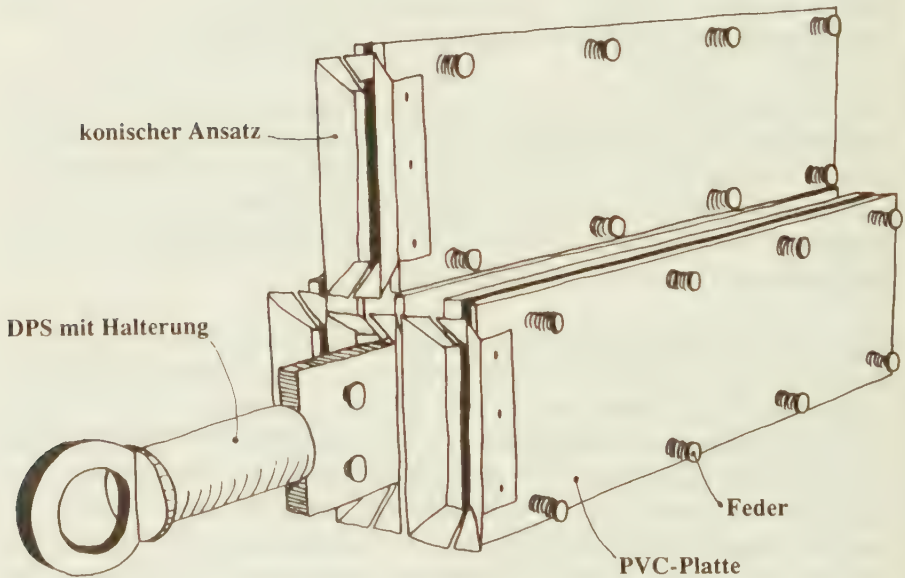


Abb. 7: Transportvorrichtung mit DPS. Ein gleichzeitiges Mitführen von vier DPS ist möglich.

Ausserdem bildeten die Transport-"Scheiden" einen gewissen Schutz vor allfällig auftretenden Diffusionsverlusten von bestimmten Komponenten des Porenwassers (z.B. Methan) nach dem Entfernen des DPS aus dem Sediment. Mit dieser externen Transportmöglichkeit wurde eine optimale Bewegungsfreiheit des Manipulierarmes sichergestellt.

Entnahme von Sedimentkernen

Dazu verwendete man ein durchsichtiges PVC-Rohr (Innen-Ø 63mm), auf welches ein Rückschlagventil (ND 10, +GF+) aufgesetzt wurde (Abb. 8). Dieses verhinderte bei der Probenahme einen Verlust von Sedimentmaterial und erlaubte die Entnahme von ungestörten Sedimentkernen. Aufgesetzt auf das Ventil war ein PVC-Ring (Ø 10 cm), der mit dem Arbeitsarm ergriffen werden konnte und die senkrechte Beprobung der Oberflächensedimente ermöglichte. Bis zu acht 50 cm lange Sedimentkerne konnten mit einem 70 x 70 cm grossen gelochten Chromstahl-Blech, an welchem trichterförmig geöffnete Chromstahl-Rohre zur Aufnahme der Kerne angebracht waren, transportiert werden. Beim Tauchen hielt man das Transportgestell mit dem Manipulierarm fest, setzte es auf die Sedimentoberfläche ab und stach die für die experimentellen Arbeiten benötigten Kerne. Nach der Rückkehr an die Wasseroberfläche wurde ein PVC-Verschlussdeckel von unten in die einzelnen Kernrohre eingeführt. Ein O-Ring, der in die Rohröffnung gepresst wird, verhinderte, dass die Sedimentkerne herausgleiten, nachdem das Rückschlagventil entfernt wurde.

Generell ist bei Unterwasserarbeiten mit dem Tauchboot darauf zu achten, dass Geräte und Instrumente so konzipiert sind, dass sie funktionell an die technischen Möglichkeiten des Arbeitsarms angepasst sind und durch hohe mechanische Stabilität die erfolgreiche Durchführung des Experiments gewährleisten.

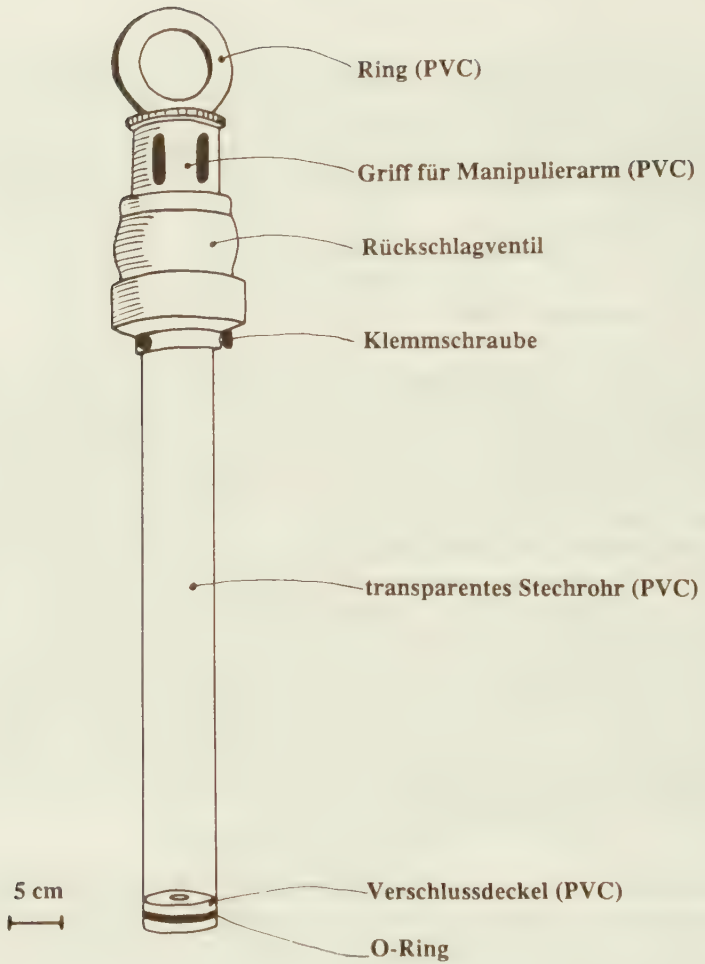


Abb. 8: Rohr zum Stechen von Sedimentkernen mit aufgesetztem Rückschlagventil.

Stechen von Sub-Cores aus Sedimentkernen

Für das photographische Festhalten der Sedimentmatrix und zur Gewinnung von partikulärem Material wurden aus den in PVC-Röhren gesammelten Sedimentkernen mit einem U-förmigen Aluminiumprofil 35 cm lange, vertikale Sub-Cores gestochen (Abb. 9). Vor der Probenahme verschloss man den seitlichen Schlitz des Stechers mit einem Klebeband und setzt den Schiebedeckel ein. Der Sub-Core-Stecher wurde ins Sedimentrohr eingeführt und bis zum oberen Rand ins Sediment gesteckt. Ein Gummizapfen wurde aufgesetzt, um das Zurückfliessen des Sedimentes zu verhindern. Man entfernte den Stecher aus dem Sediment und verschloss das untere Ende mit einer Kunststoffkappe. Mit einem Skalpell liess sich das Klebeband aufschlitzen. Der Schiebedeckel wurde entfernt. Ein mit 4 Klemmschrauben auf eine Grundplatte montiertes, 3 mm starkes Messer aus glasklarem Plexiglas wurde von der Seite durch das aufgeschnittene Klebeband eingeführt und die oberste Schicht des Sedimentprofiles verschmierungsfrei abgetragen. Die Vertikalstrukturierung der Sedimentmatrix konnte durch die Plexiglasscheibe reflexionsfrei photographisch festgehalten werden. Nach dem Entfernen des Schneidmessers war es möglich, Proben von partikulärem Material aus beliebigen Sedimenthorizonten zu entnehmen.

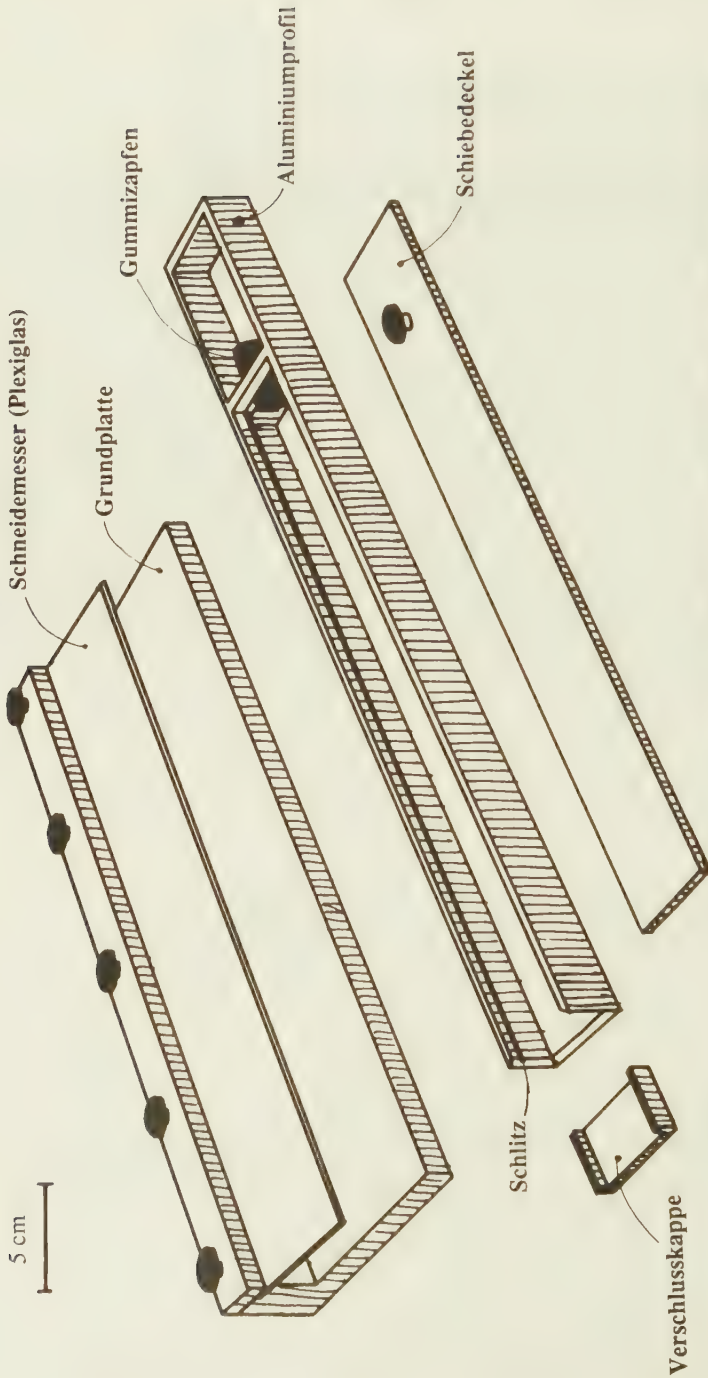


Abb. 9: U-förmiges Aluminiumprofil zum Stechen von Sub-Cores mit Schiebedeckel und Schneidmesser.

Wasseranalytische Methoden

Alle für die Analysen benötigten Substanzen und Chemikalien stammten (wenn nicht anders bezeichnet) von den Firmen FLUKA und MERCK und wiesen Analyse-Reinheitsgrad auf.

Nitrat-Bestimmung

a) colorimetrisch

Nitrat bildet in stark saurer Lösung mit Salicylsäure 3- und 5-Nitrosalicylsäure, deren Konzentration in alkalischer Lösung (gelb bis rotbraun gefärbt) photometrisch bestimmt wird. Ausgehend von einer von MÜLLER & WIDEMANN (1955) beschriebenen Methode wurde die Analyse für minimalste Probenvolumina modifiziert.

Reagentien:

- Natriumalicylatlösung (0.5 %). Diese muss vor jeder Analyseserie frisch hergestellt werden.
- Natronlauge-Seignettesalz-Lösung: 400 g NaOH und 50 g Kaliumnatriumtartrat ($\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) werden in 1 l destilliertem Wasser gelöst.
- Formalin (37 - 40 %ige, wässrige Lösung).
- Konzentrierte Schwefelsäure.

2 ml Probe, welche man sofort bei der Entnahme mit 100 µl Formalin in einem 16x100 mm Reagensglas fixierte, wurden mit 1 ml Natriumalicylatlösung versetzt und im Trockenschrank bei 80°C eingedampft. Zum Rückstand gab man 0.1 ml konz. Schwefelsäure, liess unter gelegentlichem Umschwenken ca. 10 Minuten stehen und versetzte die Lösung anschliessend mit 2.3 ml destilliertem Wasser (VORSICHT !). 0.5 ml Natronlauge-Seignettesalz-Lösung wurden hinzugefügt und die Proben 10 Minuten stehen gelassen. Anschliessend mass man die Absorption bei 420 nm und bestimmte die Nitratkonzentration aus einer mit Natriumnitrat hergestellten Eichkurve.

Bei einer Nachweisgrenze von ungefähr 10 μM liess sich im Messbereich von 0 bis 350 μM eine lineare Eichgerade bestimmen. Die Messgenauigkeit betrug $\pm 5 \mu\text{M}$.

b) conductometrisch

Nitrat kann nach einer Separierung von anderen Anionen über einen schwachen Ionentauscher conductometrisch bestimmt werden (FRITZ et al., 1982).

Reagentien:

- Kaliumhydrogenphthalat, 200 mM (41.0 g $\text{HOOCO}_6\text{H}_4\text{COOK}$ /l).
- Kaliumhydrogencarbonat, 0.5 M (50.06 g KHCO_3 /l).
- Formalin (37 - 40 %ige, wässrige Lösung).

Eluent : 20 ml der Phthalatlösung wurden auf 1 l verdünnt (Endkonz. 4mM) und 20 Minuten mit Helium begast. Anschliessend gab man 1 ml der Kaliumhydrogencarbonatlösung hinzu und stellte damit den pH des Laufmittels auf 4.5 ein.

Mit einer Doppelkolben-Pumpe (SP 8770, SPEKTRA-PHYSICS) wurde das Elutionsmittel über eine Vorsäule (WESCAN 269-003) auf eine Anionen-Trennsäule (WESCAN 269-001, 25 cm) gefördert. Die separierten Anionen bestimmte man mit einem Leitfähigkeitsdetektor (WESCAN 213A) conductometrisch. Bei der Probenahme wurden 1 ml Wasser mit 50 μl Formalin in einem 5 ml Polystyrolröhrchen (MILIAN) fixiert. 100 μl davon trug man direkt über ein Injektionsventil (RHEODYNE 7010), an welches vorgängig ein 0.45 μm Filter (GELMAN, ACRO LC13) geschaltet war, auf die Säule auf. Verdünnung oder Aufkonzentrierung ist für Interstitialwasserproben nicht erforderlich. Zur Erhöhung der Messgenauigkeit befand sich das Injektionsventil, die Vorsäule, die Trennsäule und der Leitfähigkeitdetektor in einer mit Styropor ausgekleideten Isolationsbox, um interne Temperaturschwankungen möglichst auszuschalten. Hingegen konnte auf eine Thermostatisierung des Laufmittelreservoirs verzichtet werden. Der apparative Aufbau erfolgte nach einer von HERTZ & BALTENSBERGER (1984) beschriebenen Anleitung.

Bei einer Nachweisgrenze von $1\text{ }\mu\text{M}$ liess sich im Messbereich von 0 bis $1000\text{ }\mu\text{M}$ durch Ausmessen der Peakhöhen eine lineare Eichgerade bestimmen. Die Messgenauigkeit lag bei $\pm 0.5\text{ }\mu\text{M}$. Hohe Chloridgehalte, die aber im See bzw. im limnischen Porenwasser sehr selten anzutreffen sind, können die aktuellen Nitratkonzentrationen maskieren. Der pH des Laufmittels musste unbedingt eingehalten werden, da die Retentionszeit eine starke pH-Abhängigkeit zeigt.

Sulfat-Bestimmung

a) turbidometrisch

Gelöstes Sulfat wird als schwerlösliches Bariumsulfat gefällt und die Trübung der Lösung bestimmt. Ausgehend von einer von TABATABAI (1974) beschriebenen Methode wurde die Analyse für minimalste Probenvolumina modifiziert.

Reagentien:

- Fixationsmittel: saure Kochsalzlösung ($\text{HCl-NaCl-H}_2\text{SO}_4$). 24.54 g Natriumchlorid (zur Einstellung der Ionenstärke), 2.11 ml konz. Salzsäure (zur Ansäuerung bzw. Fixierung der Probe) und 0.2 ml einer 50 mM Schwefelsäurelösung (zur Kompensation des Löslichkeitsproduktes von BaSO_4) wurden auf 100 ml destilliertes Wasser verdünnt.
- Stabilisierungsmittel (Glycerin/Äthanol). 34.5 ml Glycerin (87%) wurden mit Äthanol (100%) auf 100 ml aufgefüllt.
- Fällungsmittel ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Möglichst einheitliche Kristalle.

Sofort nach der Probenahme wurden 2 ml Probe in einem 5 ml Polystyrolröhrchen (MILIAN) zu 0.4 ml Fixationsmittel hinzupipettiert. Im Labor versetzte man die Lösung mit 0.4 ml des Stabilisierungsgemisches und gibt 6 mg Bariumchlorid-Kristalle hinzu. Nach 30 Minuten wurde die Trübung bei 420nm bestimmt.

Im Messbereich von 0 bis 500 μM ergab sich bei einer Nachweisgrenze von ungefähr 30 μM eine lineare Eichkurve, darüber war die Linearität nicht mehr gewährleistet. Durch die nicht-selektive Ausfällung von Barium mit anderen störenden Anionen ist mit relativ grossen Streuungen der Messwerte (bis 20%) im Porenwasser zu rechnen.

b) conductometrisch

Analog zur conductometrischen Nitrat-Bestimmung kann Sulfat mittels HPLC in der gleichen Probe zusammen mit Chlorid, Nitrit und Nitrat bestimmt werden. Das zum Fixieren der Proben verwendete Formalin enthielt Spuren von Sulfat, welches bei der Quantifizierung berücksichtigt werden musste.

Der nicht-lineare Kurvenverlauf einer Eichkurve erlaubte im Messbereich von 0 bis 1000 μM die Erfassung von Sulfatkonzentrationen von 1 μM , wobei die Messgenauigkeit bei $\pm 0.5 \mu\text{M}$ lag. Wie bei der conductometrischen Nitratbestimmung musste auf die pH-Stabilität des Laufmittels geachtet werden.

Beide Bestimmungsmethoden (Turbidometrie und Conductometrie) lieferten zuverlässige Resultate. Bei kleinen Sulfatkonzentrationen ($< 100 \mu\text{M}$) erwies sich jedoch die conductometrische Sulfatanalyse als geeigneter. So konnten noch Sulfatkonzentrationen von 1 μM mit genügender Reproduzierbarkeit erfasst werden.

Methan-Bestimmung

Methan wird durch "head space" Gaschromatographie bestimmt.

Reagentien:

— Fixationsmittel (10% Salpetersäure)

Sofort nach dem Bergen des Dialysesammlers wurden die Porenwasserproben mit einer 2ml Kunststoffspritze entnommen und in ein mit einem Butylgummiseptum verschlossenes, säuregewaschenes 16 x 100 mm Reagensglas injiziert, in welchem 100 µl des Fixationsmittels vorgelegt worden waren. Mögliche mikrobielle Methanoxidation nach der Probenahme konnte damit vermieden werden. Sämtliche Proben wurden im Duplikat genommen. Die Methananalyse erfolgte möglichst kurz nach der Probenentnahme. Im Labor schüttelte man die Interstitialwasserproben 30 Sekunden kräftig, wobei >97% des darin gelösten Methans in die Gasphase überführt werden (RUDD et al., 1974; BOSSHARD, 1981). Von diesem "head space" wurden 180 µl mit Hilfe eines Probenauftrageventils auf die Trennsäule aufgetragen (BRANDL, 1982). Zur Analyse diente ein SHIMADZU R-1A Gaschromatograph, ausgerüstet mit einem FID-Detektor (34 ml H₂/min, 420 ml Luft/min) und O₂-freier Stickstoff (50 ml/min) als Trägergas. Die Auftrennung geschah auf einer gepackten MS5A-Säule (Ø 3 mm, Länge 2.1 m; SUPELCO) (BRANDL, 1982) bei 200 °C isotherm. Um den signifikanten Diffusionsverlust von Methan aus den Wasserproben in der Zeit zwischen dem Entfernen des Porenwassersammlers aus dem Seesediment und dem Fixieren der Probe quantitativ abschätzen zu können, wurde im Labor eine zeitabhängige Verlustkurve erstellt (BRANDL, 1982) und die gemessenen Methankonzentrationen mit den entsprechenden Korrekturfaktoren multipliziert. Nach erfolgter Methan-Bestimmung konnten die Gummisepten entfernt und die Wasserproben für die Eisen- bzw. Mangan-Bestimmung verwendet werden.

Die Berechnung der Methan-Sättigungskonzentration als Funktion der Wassertiefe erfolgte nach YAMAMOTO et al. (1976). Die Werte wurden auf den jeweiligen hydrostatischen *in situ* Druck korrigiert (BRANDL, 1982).

Die gaschromatographische Methanmessung mit FID-Detektion stellt eine sehr sensitive Methode dar. Ohne weiters kann Methan als Luftinhaltsstoff der Atmosphäre (ungefähr 2 ppm) bestimmt werden. Im linearen Messbereich von 0 bis 100% Methan liessen sich bei einem Fehler von 3% noch CH_4 -Konzentrationen im Porenwasser von 0.2 μM bestimmen.

Bestimmung kurzkettiger flüchtiger Fettsäuren (volatile fatty acids, VFA)

Die Bestimmung erfolgt gaschromatographisch.

Reagentien:

- Fixationsmittel (2N Natronlauge).
- Lösungsmittel (50% Ameisensäure).

Für die Analyse kurzkettiger Fettsäuren (C_2 bis C_6), welche häufige Zwischenprodukte des anaeroben Metabolismus darstellen (SANSONE, 1986), wurde 1 ml Porenwasserprobe in Eppendorf-Röhrchen (Polypropylen) pipettiert, in welchem 25 μ l 2N NaOH vorgelegt worden waren, um die organischen Säuren in ihre Salze überzuführen. Die Proben dampfte man über Nacht im Trockenschrank (90 °C) ein. Der Niederschlag wurde in 100 μ l 50%iger Ameisensäure gelöst und 2 μ l im Gaschromatographen analysiert (SHIMADZU GC-7AG: FID-Detektor (34 ml H_2 /min, 420 ml Luft/min)). Trägergas war O_2 -freier Stickstoff (50 ml/min), dem vor dem Eintritt in die Trennsäule konzentrierte Ameisensäure-Dämpfe beigemischt wurden (DU PREEZ & LAREGAN, 1978; BRANDL, 1982), um Adsorptionseffekte an Glas- und Metallteilen des Gaschromatographen zu verhindern. Packungsmaterial der Säule war 60/80 Carbopack-C, 0.3% Carbowax, 0.1% H_3PO_4 (SUPELCO); Säulendurchmesser 3 mm, Länge 2.1 m; Betriebstemperatur: 120 °C isotherm; Injektor- und Detektortemperatur: 150 °C. Bei der Verwendung von Ameisensäure als Lösungsmittel lässt sich immer ein Hintergrundsignal von Acetat feststellen, da auch reinste Ameisensäure noch Spuren von Essigsäure enthält und Acetat auch aus gewissen Chargen von Polypropylen-Röhrchen herausgelöst wird. Dieser "background"-Wert musste bei den Berechnungen der *in situ* Konzentrationen berücksichtigt werden (BRANDL, 1982). Auf die Zugabe eines internen Standards konnte verzichtet werden, nachdem sich ergab, dass die Ausbeute an zugegebenem Propionat nach Durchlaufen des gesamten Aufarbeitungsprozesses 100.4 ± 10.4 % ($n=28$) betrug, somit kein signifikanter Verlust während der Analyseprozedur festgestellt werden konnte (BRANDL, 1982).

Im linearen Messbereich von 0 bis 10 mM liessen sich mit einer Genauigkeit von 5% noch Konzentrationen von 3 μ M für Acetat und 1 μ M für länger-kettige Säuren bestimmen.

Sulfid-Bestimmung

Die quantitative Sulfid-Bestimmung erfolgte photometrisch durch die Messung der sulfidabhängigen Bildung von Methylenblau aus N,N-Dimethyl-p-phenylen-diamin (GILBOA-GARBER, 1971).

Reagentien:

- Fixationsmittel (Zinkacetat-Reagens). 4% $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 2% Essigsäure.
- Lösung I: 400 mg N,N-Dimethyl-p-phenylen-diamin-sulfat in 40 ml konzentrierter Schwefelsäure wurden mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt.
(VORSICHT !!).
- Lösung II: 1 g Ammonium-Eisensulfat in 2 ml konzentrierter Schwefelsäure wurden mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt.
(VORSICHT !!).
- Lösung III: Gleiche Volumenteile von I und II. Die Lösung ist nur wenige Stunden haltbar !

Sofort nach der Probenahme wurden zu 0.5 ml Zinkacetat-Reagens in einem 5 ml Polystyrol-Röhrchen 2 ml Probe gegeben und gut gemischt. Im Labor fügte man 0.5 ml von Lösung III hinzu, verschloss das Reagensglas und mischte erneut. Nach 30 Minuten konnte die Absorption bei 665 nm bestimmt werden. Die Reaktion soll in kleinen Gefäßen ausgeführt werden, sodass das Luftvolumen möglichst klein ist.

Der Kurvenverlauf der Eichgerade war im Messbereich von 0 bis 50 μM linear. Bei einer Genauigkeit von $\pm 0.1 \mu\text{M}$ liessen sich noch Konzentrationen von 0.2 μM messen.

Bestimmung des Wassergehaltes, der Porosität und des Glühverlustes

Aus einem Sedimentkern wurde mit Hilfe eines Aluminiumprofils ein Sub-Kern entnommen. Dieser wurde aufgeschnitten und in 15 mm dicke Segmente unterteilt, welche in Aluminiumschalen ausgestossen und gewogen wurden. Nach einer Trocknungszeit von 10 Stunden bei 110 °C liess man die Proben im Exsikkator abkühlen, bestimmte das Trockengewicht bzw. Wassergehalt und Porosität, welche das Verhältnis von flüssiger Sedimentphase zum Totalvolumen beschreibt (BERNER, 1980; STURM, pers. Mitteilung). Anschliessend verglühte man die Sedimentsegmente in einem Muffelofen (MR-170, HERAEUS) 30 Minuten bei 550 °C. Nach dem erneuten Abkühlen wurde die Probe gewogen und der Glühverlust als Mass für organisches Material in mg/g TG oder in % des TG berechnet.

Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)

Die Bestimmung des DOC erfolgt nach vollständiger Oxidation der organischen Kohlenstoffverbindungen (Verbrennung) zu CO₂ in einem Infrarot-Analysator.

Reagentien:

— Fixationsmittel (10% Salzsäure).

Unmittelbar nach der Probenahme pipettierte man zu 100 µl Fixationsmittel in einem 5 ml Polystyrol-Röhrchen 1 ml Porenwasserprobe. Die angesäuerten Proben wurden im Labor 3 Minuten mit Helium ausgeblasen, um anorganische Kohlenstoffkomponenten als CO₂ zu entfernen. Anschliessend injizierte man 40 µl der Lösung mit einer Hamilton-Spritze in den Kohlenstoff-Analysator (DOC/TOC-Analysator, PROCON). Aus Reproduzierbarkeitsgründen wurde die Analyse drei- bis viermal wiederholt.

Die Eichkurve war im Messbereich von 0 bis 100 mg/l linear. Bei einer Genauigkeit von ±5% war die Bestimmung von DOC-Gehalten von 2 mg/l möglich.

Bestimmung von Eisen, Mangan, Calcium und Magnesium

Die Analyse erfolgte mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS).

Reagentien:

— Fixationsmittel (10% Salpetersäure).

Separat genommene Porenwasserproben (100 μ l Fixationsmittel und 2 ml Probe in einem 5 ml Polystyrolröhrchen) oder die von der Methananalyse übrig gebliebenen Wasserproben wurden in einem BECKMAN-Atomabsorptionsspektrophotometer (Typ DB) bei der entsprechenden elementspezifischen Wellenlänge analysiert. Die Flamme wurde durch ein Luft-Acetylen Gemisch gespiesen. Bei diesem Gerät musste die Hohlkathoden-Lampe für jedes Element gewechselt und der Lichtstrahl neu justiert werden.

Der nicht-lineare Kurvenverlauf der Eichung ermöglichte im Messbereich von 0 bis 360 μ M die Bestimmung von ungefähr 4 μ M $\pm 2\mu$ M Mangan bzw. 9 μ M $\pm 2\mu$ M Eisen. Calcium (Messbereich 0 bis 600 μ M) liess sich noch in Konzentrationen von 1 μ M $\pm 0.5\mu$ M bestimmen, Magnesium (Messbereich 0 bis 30 μ M) in solchen von 0.05 μ M $\pm 0.02\mu$ M.

Multiement-Analyse (MEA)

Die Bestimmung von Aluminium, Bor, Calcium, Cadmium, Cobalt, Chrom, Kupfer, Eisen, Quecksilber, Kalium, Lithium, Magnesium, Mangan, Molybdän, Natrium, Nickel, Phosphor, Blei, Schwefel, Silicium, Zinn und Zink erfolgte mittels induktiv gekoppelter Plasma-Atomemissionsspektroskopie (ICP-AES) an der Eidg. Anstalt für das forstliche Versuchswesen (EAFV) in Birmensdorf.

Reagentien:

— Fixationsmittel (konzentrierte Salpetersäure).

2 ml partikelfreie Wasserprobe wurden nach der Fixierung mit 0.5 ml konzentrierter Salpetersäure in einem 10 ml Polystyrolröhrchen mit 4.5 ml destilliertem Wasser verdünnt und einer Multiement-Analyse unterzogen, wobei für jedes Element eine aus den Kunststoffgefässen und dem destillierten Wasser stammende Hintergrundkonzentration für die Quantifizierung berücksichtigt werden musste.

Bei einer Genauigkeit von ungefähr 1% liessen sich für die einzelnen Elemente folgende Konzentrationen noch nachweisen (in μM): Aluminium 1.9, Bor 0.4, Calcium 0.3, Cadmium 0.02, Cobalt 0.1, Chrom 0.1, Kupfer 0.08, Eisen 0.09, Quecksilber 0.02, Kalium 5.1, Lithium 0.6, Magnesium 0.04, Mangan 0.02, Molybdän 0.03, Natrium 1.3, Nickel 0.2, Phosphor 0.6, Blei 0.1, Schwefel 1.6, Silicium 0.4, Zinn 0.4 und Zink 0.02. Hohe Natriumgehalte der Wasserproben können die Sensitivität der Methode verringern. Ebenso führen zu hohe Konzentrationen an Fixationsmittel (Salpetersäure) zu einer Abschwächung des Signals. Generell sollte für eine zuverlässige quantitative Bestimmung die Konzentration von 20 mg/l für jedes Element nicht überschritten werden.

TEIL 4: EVALUATION UND ANWENDUNG EINES DIALYSE-POREN-WASSERSAMMLERS (DPS)

Zusammenfassung

Diffusionseigenschaften von 15 unterschiedlichen Membrantypen wurden für eine praktische Anwendung an einem Dialyse-Porenwassersammler (DPS) geprüft. Für das chemische Milieu charakteristische Komponenten wie Protonen; Aluminium, Bor, Calcium, Cadmium, Cobalt, Chrom, Kupfer, Eisen, Quecksilber, Kalium, Lithium, Magnesium, Mangan, Molybdän, Natrium, Nickel, Phosphor, Blei, Schwefel, Silicium, Zinn, Zink; Ammonium; Phosphat, Chlorid, Nitrit, Nitrat, Sulfat; Acetat, Propionat, Isobutyrat, Butyrat; Methan, Aethan; gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) und Sulfid wurden dabei auf ihre Diffundierbarkeit untersucht. Aufgrund der geeigneten Diffusionsgeschwindigkeiten für verschiedene Substanzen, den adsorptiven und desorptiven Eigenschaften der Membranoberfläche und der biologischen Abbaubarkeit im Sediment unter anaeroben Bedingungen bei Temperaturen um 5 °C wurde die **Cellulose-Dialysemembran** für die experimentellen *in situ* Arbeiten ausgewählt und das Sammeln von Interstitialwasser mit Hilfe der Gleichgewichtsdiffusionstechnik mit anderen Methoden (direkte Extraktion; Druckfiltration) verglichen. Beinahe identische Resultate belegen die Zuverlässigkeit der Dialyse-Methode unter Berücksichtigung von diffusiven Verlusten von leicht flüchtigen Komponenten (z.B. Methan) aus den Dialysekammern und der möglichen Kontamination des Porenwassers durch die Exposition des Sammlers im Wasserkörper während der Bergung. Beispiele von Methangradienten an der Sediment-Wasser-Übergangszone aus verschiedenen Schweizer Seen illustrieren die Anwendung unseres Dialyse-Porenwassersammlers zur Erfassung ökologisch aussagekräftiger, mikrobieller Parameter.

Einleitung

Für die Anwendung eines Dialyse-Porenwassersammlers für mikrobiökologische Experimente und den Vergleich mit anderen Methoden ist es wichtig, die Diffusionscharakteristiken der verwendeten Folie und die sich aus der Geometrie des Samplers ergebenden Diffusionsverluste bei der Probenahme zu kennen. Ausserdem müssen die spezifischen Eigenschaften von unterschiedlichen Membrantypen bekannt sein, um die problemlose Anwendung des Systems für verschiedene Fragestellungen zu gewährleisten. Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit der Methode werden bestimmt durch die Art und das Verhalten der Membran, die Inkubationszeit im Sediment und die quantitative Erfassung von diffusiven Verlusten bei der Bergung. Eine Evaluation von 15 verschiedenen Membrantypen und eine Reihe weiterer methodischer Abklärungen soll die geeignete Membran für eine bestimmte Anwendung ergeben.

Methoden

Zur Untersuchung von **Diffusionseigenschaften von 15 verschiedenen Membrantypen** wurde ein **Jost'scher Topf** eingesetzt (Abb. 10). Nach einer von NORTHROP & ANSON (1929) entwickelten Methode zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten und des Molekulargewichtes von Hämoglobin wurde die zu prüfende, vorgängig mit destilliertem Wasser gespülte Membran zwischen zwei 20 ml fassende Plexiglas-Kompartimente eingeklemmt. Die Austauschfläche mass 9.1 cm^2 . Durch Zugabe einer bestimmten Substanz in das eine Kompartiment konnten bei ausreichendem Rühren der Lösung aus dem anderen zeitabhängig Proben entnommen und die für den verwendeten Membrantyp charakteristischen Diffusionseigenschaften bezüglich dieser Substanz bestimmt werden. Tabelle 2 zeigt die Bedingungen der einzelnen Diffusionsexperimente.

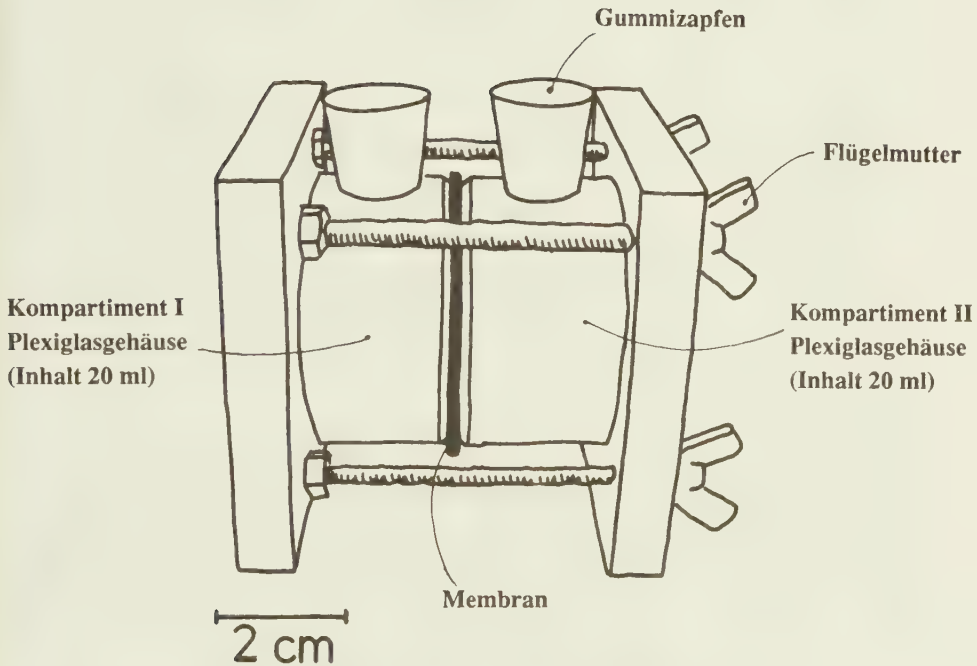


Abb. 10: "Jost'scher Topf" zur Bestimmung von Diffusions-eigenschaften von Membranen. I diente als Vorlagekompartiment, II als Messkompartiment. Jedes Kompartiment enthielt einen Magnetrührstab, welcher eine homogene Durchmischung der Lösung erlaubte.

Parameter	eingesetzte Konzentration	Diffusionsmedium
Methan	Durchperlen von Erdgas	dest. Wasser
Sulfid	5 mM	dest. Wasser
VFA	je 1 mM	dest. Wasser
Phosphat	108 µM	dest. Wasser
Chlorid, Nitrit, Nitrat, Sulfat	je 1 mM	dest. Wasser
ICP-AES messbare Komponenten	je 10 mg/l (= 48 - 1440 µM)	5%ige HNO ₃

Tab. 2: Bedingungen der Diffusionsexperimente im Jost'schen Topf.

Für eine **Laborsimulation** von *in situ* Verhältnissen verwendete man zur Inkubation des Interstitialwassersammlers eine 60 cm hohe 50-Liter-Chromatographiewanne, die mit destilliertem Wasser gefüllt und mit den entsprechenden Komponenten (z.B. Nitrat 50µM, Sulfat 500µM) versetzt bzw. mit Methan und Aethan begast wurde. Der Porenwassersammler wurde vorbereitet (wie in Teil 3 beschrieben), in die Chromatographiewanne getaucht und in bestimmten Zeitabständen beprobt.

Neben den in Teil 3 beschriebenen **wasseranalytischen Methoden** zur Bestimmung von Aluminium, Bor, Calcium, Cadmium, Cobalt, Chrom, Kupfer, Eisen, Quecksilber, Kalium, Lithium, Magnesium, Mangan, Molybdän, Natrium, Nickel, Phosphor, Blei, Schwefel, Silicium, Zinn, Zink; Nitrat, Sulfat; Acetat, Propionat, Isobutytrat, Butytrat; Methan; gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) und Sulfid wurden für eine genaue Charakterisierung der Membranen zusätzlich Nitrit-, Chlorid-, Phosphat- und Aethan-Bestimmungen durchgeführt.

— **Chlorid und Nitrit** wurden analog der Nitrat- und Sulfat-Analyse conductometrisch bestimmt.

- Weil eine conductometrische **Phosphat**-Bestimmung aufgrund der gewählten Analysebedingungen für Chlorid, Nitrit, Nitrat und Sulfat mit Hilfe der Anionenchromatographie nicht möglich war, wurde Phosphat nach der von MURPHY & RILEY (1962) beschriebenen Methode photometrisch gemessen.

Reagentien:

- Lösung I: Zu 30 ml destilliertem Wasser werden 14.4 ml konzentrierte Schwefelsäure gegeben (VORSICHT !). Nach dem Abkühlen gibt man folgende wässrige Lösungen hinzu:

10 ml Amidosulfonsäure (NH_2SO_3), (100 g/l).

20 ml Ammoniummolybdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), (62.5 g/l).

10 ml Kaliumantimonyltartrat ($(\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$), (3.44 g/l).

Man füllt mit destilliertem Wasser auf 100 ml auf.

- Lösung II: 10 ml Ascorbinsäure in destilliertem Wasser, (100 g/l)

2 ml Probe wurden mit 2 ml destilliertem Wasser in einem 5 ml Polystyrolröhrchen (MILIAN) verdünnt, mit 0.2 ml der Lösung I und 0.125 ml der Lösung II versetzt und gut gemischt. Nach 10 Minuten bestimmte man die Absorption bei 720 nm.

- Die Bestimmung von **Aethan** erfolgte gaschromatographisch analog der beschriebenen Methan-Analyse (Teil 3).

Resultate und Diskussion

a) Evaluation

Die Art der Membran und die damit verbundenen charakteristischen Diffusionseigenschaften sind für den experimentellen Einsatz eines Dialyse-Porenwassersammlers von entscheidender Bedeutung. Folgende Kriterien wurden als Entscheidungsgrundlagen für die Wahl des für eine bestimmte Anwendung "idealen" Folientyps gewertet:

- Durchlässigkeit für gasförmige Stoffwechselprodukte (Ammoniak, Kohlendioxid, Methan, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff, Stickstoff, Wasserstoff usw.).
- Durchlässigkeit für Wasser (flüssig oder gasförmig).
- Durchlässigkeit für anorganische Ionen (Nitrat, Sulfat, Eisen(II), Mangan(II), Calcium usw.).
- Durchlässigkeit für kleinmolekulare (<1000 D) polare und unpolare organische Moleküle (DOC).
- Eher langsame Diffusionsraten für alle Komponenten, um den Verlust durch Rückdiffusion bei der Bergung minimal zu halten.
- Möglichst kleine Porengrößen, um partikelfreie Wasserproben zu erhalten.
- Möglichst keine Adsorptions- und Desorptionseigenschaften.
- Keine Abgabe bakterizider Stoffe ins Wasser.
- Grosse Resistenz gegenüber mikrobiellem Abbau.
- Grosse mechanische Stabilität (Reissfestigkeit).
- Beständigkeit gegenüber bakteriellen Stoffwechselprodukten wie Methanol, Aethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol und Aceton.
- Beständigkeit gegenüber organischen Säuren, die als Zwischenprodukte des anaeroben Metabolismus von organischem Material auftreten können (z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure usw.).

- Keine Veränderungen der Diffusionseigenschaften bei $5 < \text{pH} < 10$.
- Beständigkeit in stark reduzierender Umgebung ($E_h < 300 \text{ mV}$).
- Beständigkeit bei niedrigen Temperaturen ($< 5^\circ \text{C}$).
- Geringe Tendenz, von Bakterien bewachsen zu werden (schlechte Unterlage für Biofilmbildung).
- Durchsichtigkeit wäre wünschbar.
- Käuflich in Stücken, die mindestens $12 \times 70 \text{ cm}$ gross sind, zur Überdeckung der gesamten Fläche des Porenwassersammlers.

Für die Evaluation wurden folgende Folientypen betrachtet (Tab. 3):

#	Membran-bezeichnung	Hersteller, Vertrieb	Dicke (μm)	Poren (μm)	Material	Durchsichtigkeit
1	Dialysemembran	UNION CARBIDE	80	keine	Cellulose	ja
2	Saran Folie	DOW CHEMICAL	10	keine	Saran-PE	ja
3	Saranex 11	DOW CHEMICAL	38	keine	Saran-PE	ja
4	Saranex 14	DOW CHEMICAL	50	keine	Saran-PE	ja
5	Saranex 19	DOW CHEMICAL	100	keine	Saran-PE	ja
6	Saranex 23	DOW CHEMICAL	50	keine	Saran-PE	ja
7	Polycarbonat	NUCLEPORE	10	keine	Polycarbonat	ja
8	Steril. Schlauch	KLEINER	35	keine	Nylon	ja
9	Polyamid	SARTORIUS	200	8	Polyamid	nein
10	Versapor 200	GELMAN	229	0.2	Acryl-Polymer	nein
11	Cuprophane	KLEINER	40	keine	Cellulose	ja
12	HT-200 Tuffryn	GELMAN	165	0.2	Polysulfon	nein
13	Cellophane	MIGROS	20	keine	Cellulose	ja
14	A/E	GELMAN	-	-	Glasfaser	nein
15	GF/C	WHATMAN	-	-	Glasfaser	nein

Tab. 3: Für die Evaluation betrachtete Folien- und Membrantypen (PE = Polyäthylen).

Als "Schnelltest" für eine Beurteilung der Diffusionscharakteristiken der einzelnen Folien diene eine **pH-Messung** bzw. die **Bestimmung der Durchlässigkeit einer Membran für Protonen**. Nach Zugabe von 1 ml 10% Salzsäure (~ 1.2 M) zu Hahnenwasser in das eine Kompartiment des Jost'schen Topfes wurde der zeitliche Verlauf des pH mittels einer im zweiten Dialysekompartiment (Messkompartiment) eingesetzten Elektrode verfolgt. Die Resultate in Abb. 11 zeigen, dass sich die verwendeten Membranen in vier charakteristische Gruppen einteilen lassen:

- I Für Protonen undurchlässige Membranen: (2)Saran-Haushaltfolie, (3) Saranex 11, (4) Saranex 14, (5) Saranex 19, (6) Saranex 13.
- II Im Messkompartiment ist ein langsames Sinken des pH zu beobachten. Die verwendeten Membranen zeigen eine sehr geringe Durchlässigkeit für Protonen und lassen sich damit durch sehr langsame Diffusionsraten charakterisieren: (7) Polycarbonat-Membran, (8) Sterilisationsschlauch.
- III (1) Dialysemembran, (9) Polyamid-Membran und (10) Versapor-Membran weisen mittlere Diffusionsraten auf.
- IV Durch schnelle Diffusionsraten charakterisiert sind (11) Cuprophan-, (12) HT-200 Tuffryn-Membran und (13) Cellophan-Membran.

Aus dem exponentiellen Kurvenverlauf lässt sich die Zeit berechnen, in welcher ein Sinken des pH um eine halbe pH-Einheit beobachtet werden kann (Tab. 4).

#	Membrantyp	$t_{\text{pH } 0.5^a}$ (min)
1	Dialysemembran	54.6
8	Sterilisationsschlauch	433.2
10	Versapor	59.8
11	Cuprophan	28.1
12	HT-200 Tuffryn	30.0
13	Cellophan	35.7

a) Entspricht der Zeit für ein ΔpH von 0.5 Einheiten

Tab. 4: Diffusionsgeschwindigkeit von Protonen für verschiedene Membrantypen.

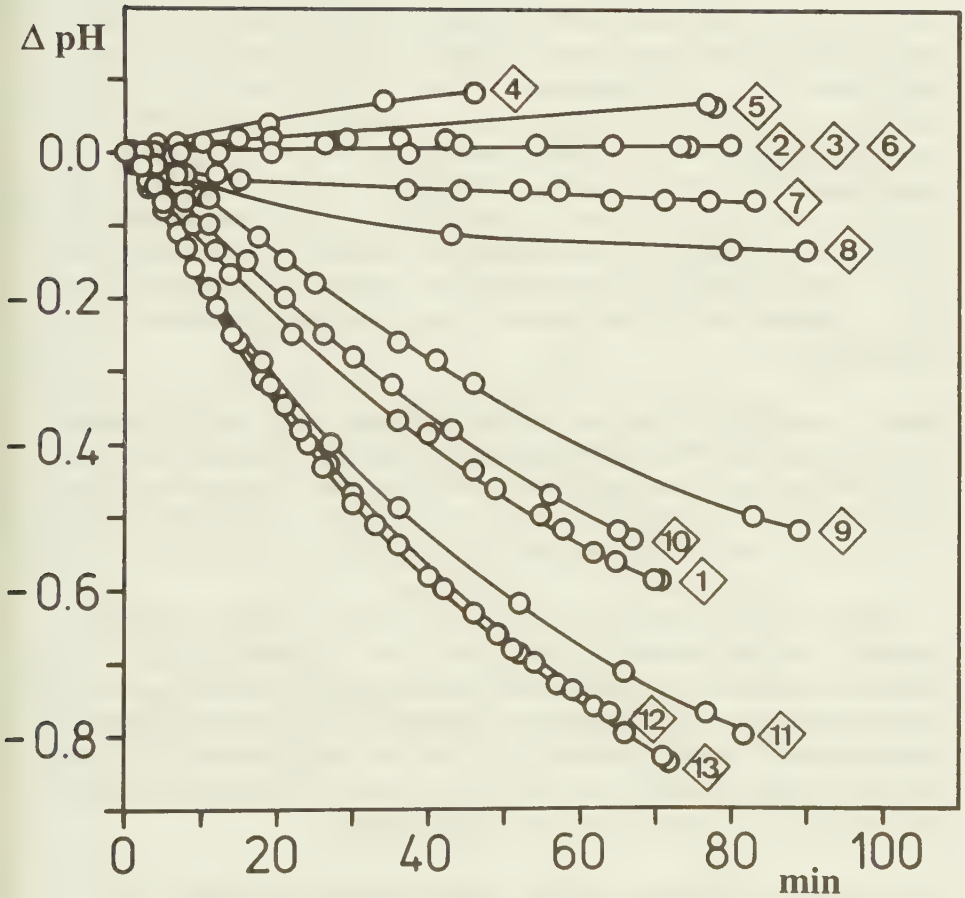


Abb. 11: Durchlässigkeit verschiedener Membrantypen für Protonen bei Raumtemperatur (22 °C). Die Nummern beziehen sich auf die in Tab. 3 beschriebenen Membrantypen. Der Anfangs-pH im Vorlagekompartiment und im Messkompartiment lag zwischen 7.5 und 8.0.

Auf den Gebrauch von **Glasfaserfiltern** (14 und 15) wurde wegen der mechanischen Instabilität der Filter im nassen Zustand verzichtet. Es zeigte sich ausserdem, dass von einer Verwendung einer **Polycarbonat-Membran** abzusehen war, weil diese einen hydrophoben Charakter und in der lieferbaren Dicke eine sehr bescheidene Reissfestigkeit besass. Dieselbe geringe mechanische Belastbarkeit wurde bei der **Saran-Haushaltfolie** beobachtet, was sie für Einsätze im Sediment unbrauchbar machte. Aufgrund des relativ grossen Porendurchmessers (8 μm) der **Polyamid-Membran** war eine gewisse Wasserdurchlässigkeit feststellbar. Bakterien und kleine Partikel konnten durch die Poren in die Kompartimente eindringen. Auch nahm ihre Reissfestigkeit in feuchter Umgebung ab. Sie wurde deshalb für experimentelle Anwendungen nicht in Betracht gezogen.

Neben den spezifischen Diffusionseigenschaften für Protonen wurde die Durchlässigkeit einzelner Membranen für **anorganische, anionische Substanzen** geprüft. Als Beispiel sei die Diffusion von **Nitrit, Nitrat und Sulfat** durch eine Dialysemembran (1) bei Raumtemperatur gezeigt (Abb. 12). Nitrat drang am schnellsten durch die Folie, während die Sulfatkonzentration im Messkompartiment in derselben Zeit nur langsam zunahm.

In einem Langzeit-Experiment (50 h) wurde das Verhalten einer Dialysemembran (1) bezüglich **Phosphat** geprüft. Dabei konnte der asymptotisch gegen eine Gleichgewichtskonzentration sinkende Phosphatgehalt im einen und die Zunahme der Konzentration im anderen Kompartiment beobachtet werden (Abb. 13). Mit der mathematischen Addition der beiden Kurven lässt sich zeigen, dass die gewaschene Membran bezüglich Phosphat weder adsorptive noch desorptive Eigenschaften aufweist und somit für eine *in situ* Phosphatbestimmung geeignet ist.

Auch für **Sulfid** liessen sich deutliche Membranspezifitäten beobachten (Abb. 14). Wiederum konnten die einzelnen Folien aufgrund ihres Diffusionsverhaltens in verschiedene Kategorien unterteilt werden (analog Protonen).

Mit der in Teil 3 beschriebenen Multielement-Analyse war es möglich, das Diffusionsverhalten einzelner Folien bezüglich **anorganischer Substanzen** zu untersuchen und gleichzeitig **potentielle Kontaminationen** aus der Folienmatrix festzustellen. Alle Experimente wurden in 5% Salpetersäure durchgeführt, um mögliche

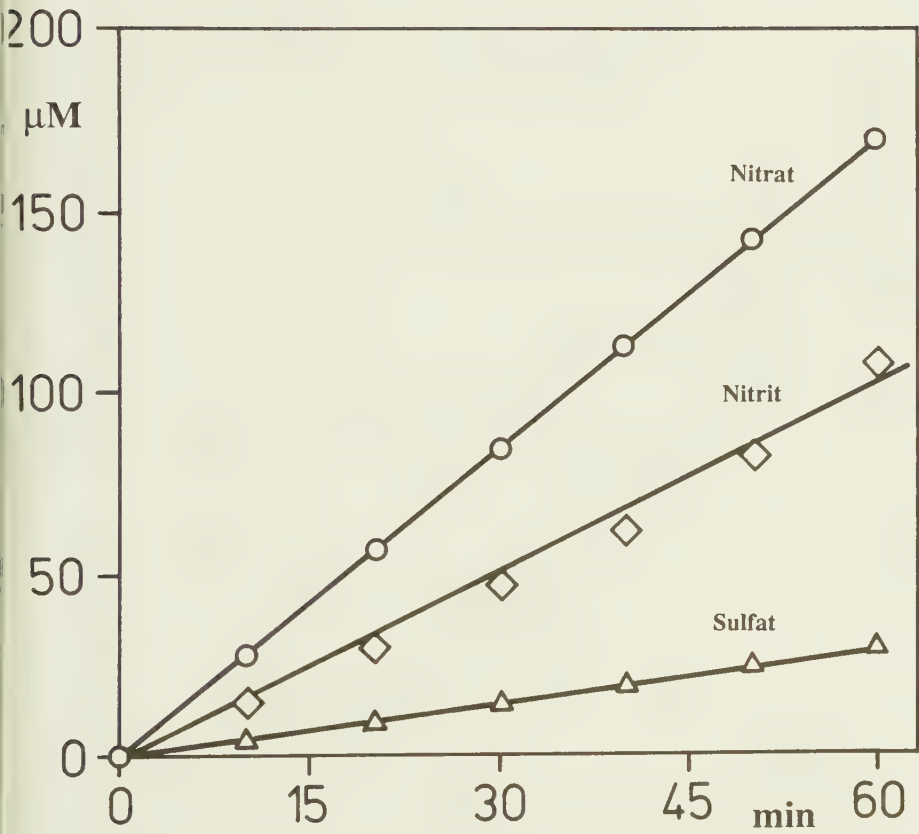


Abb. 12: Diffusion von Nitrit, Nitrat und Sulfat durch eine Dialysemembran bei Raumtemperatur (22 °C). Eingesetzt wurde eine 1 mM Lösung jeder Komponente.

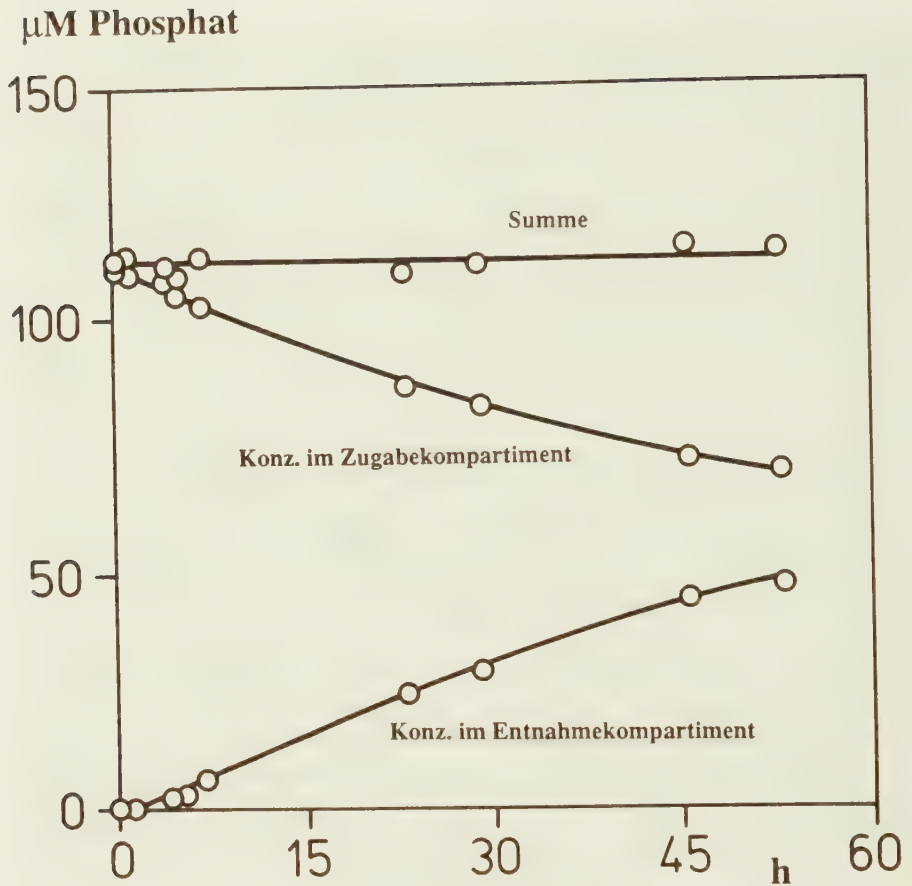


Abb. 13: Diffusion von Phosphat durch eine Dialysemembran bei Raumtemperatur (22°C). Eingesetzt wurde eine ca. 0.1 mM Lösung.

Σ Sulfid (mM)

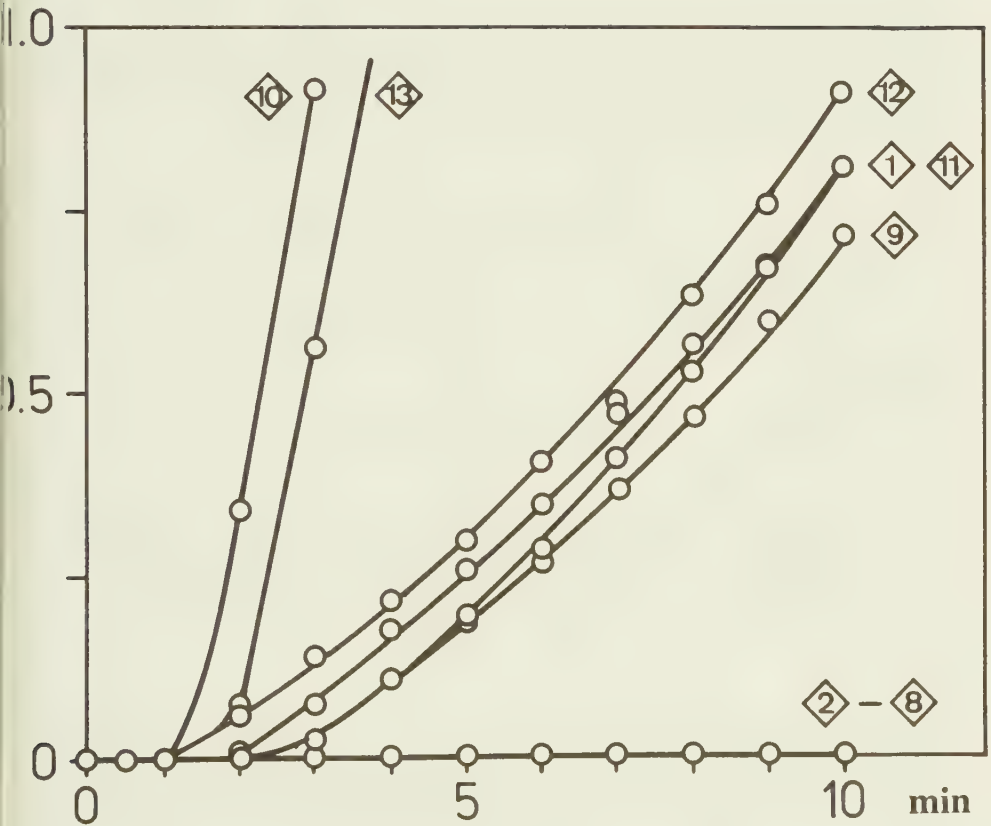


Abb. 14: Diffusion von Sulfid durch verschiedene Membrantypen bei Raumtemperatur (22°C). Die Nummern beziehen sich auf die in Tab. 3 beschriebenen Membrantypen.

Σ Sulfid = $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-}$. Versuchsbedingungen siehe Tab. 2.

Oxidationen einzelner Komponenten durch Luftsauerstoff zu verhindern und einen besseren Überblick über das Kontaminationspotential zu bekommen. Aus einer Auswahl von sechs Membrantypen erwiesen sich drei als kontaminationsfrei und schienen keinen desorptiven Prozessen unterworfen (Tab. 5). Für die Analyse gewisser Substanzen müssten die anderen Membranen vorgängig mit Säure gewaschen werden.

#	Membrantyp	festgestellte Kontaminationen ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)						Bewertung
		Ca	K	Mg	Na	S	Si	
1	Dialysemembran	0	0	<0.1	0.2	<0.1	0	+
8	Sterilisationsschlauch	0	0	<0.1	0.15	0.1	0	+
10	Versapor	0.7	2.3	10.2	19.0	10.8	1.8	-
11	Cuprophane	0	0	<0.1	0.3	0.1	0	+
12	HT-200 Tuffryn	0.7	2.3	10.3	18.8	10.9	2.0	-
13	Cellophan	0.89	2.1	10.0	18.7	10.6	1.9	-

Tab. 5: Potentielle Kontaminationen aus der Matrix verschiedener Membrantypen (Desorption foliengebundener Komponenten in 5 %iger Salpetersäure) und Eignung für die Verwendung in einem Dialyse-Porenwassersammler (DPS).
(+ = geeignet, - = nicht geeignet)

Am Beispiel der **Diffusion von Mangan(II)** durch drei verschiedene Membrantypen zeigten sich die unterschiedlichen Charakteristiken der Folien. Analog zur Durchlässigkeit für Protonen sind die Typen durch unterschiedlich grosse Diffusionsraten gekennzeichnet, wobei der Nylon-Sterilisationsschlauch praktisch undurchlässig ist (Abb. 15).

Bei **erniedrigten Temperaturen** beobachtete man eine **Verlangsamung der Diffusionsraten** durch die Membran. Die Zunahme der Magnesiumkonzentration nach dem diffusiven Transport durch eine Dialysemembran war bei tiefen Temperaturen (10°C) deutlich geringer als bei Raumtemperatur (Abb. 16).

Σ Mangan(II) ($\mu\text{g} / \text{l}$)

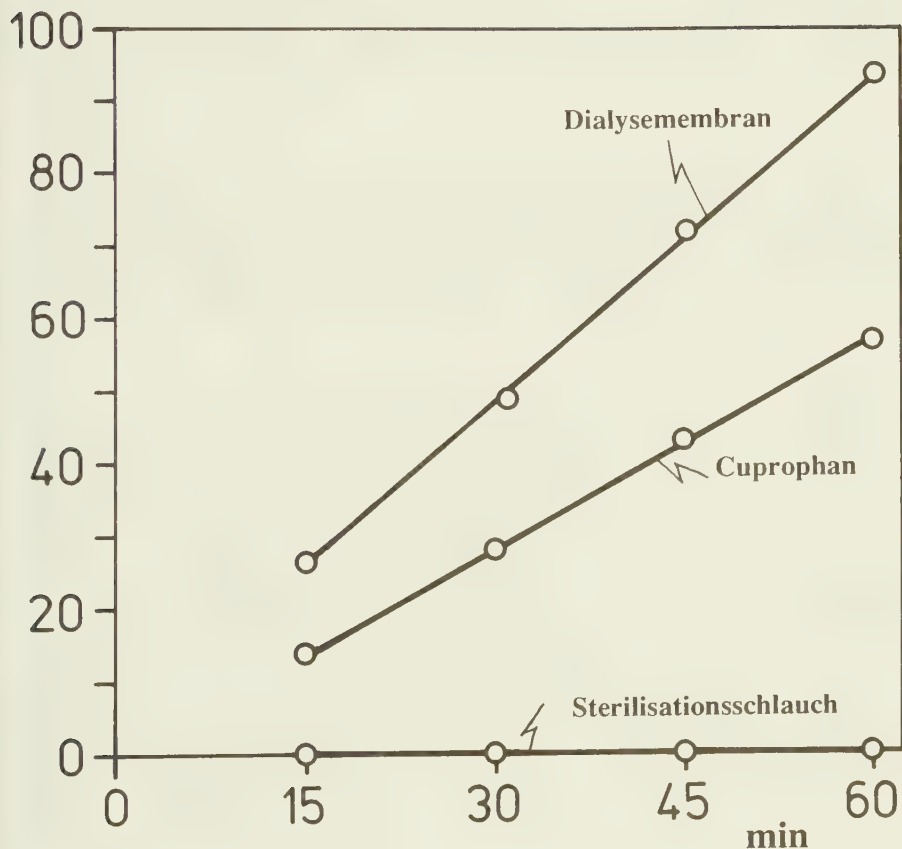


Abb. 15: Diffusion von Mangan(II) durch verschiedene Membrantypen bei Raumtemperatur (22°C). Σ Mangan = $\text{Mn}^{2+} + \text{Mn}(\text{OH})^{+}$.

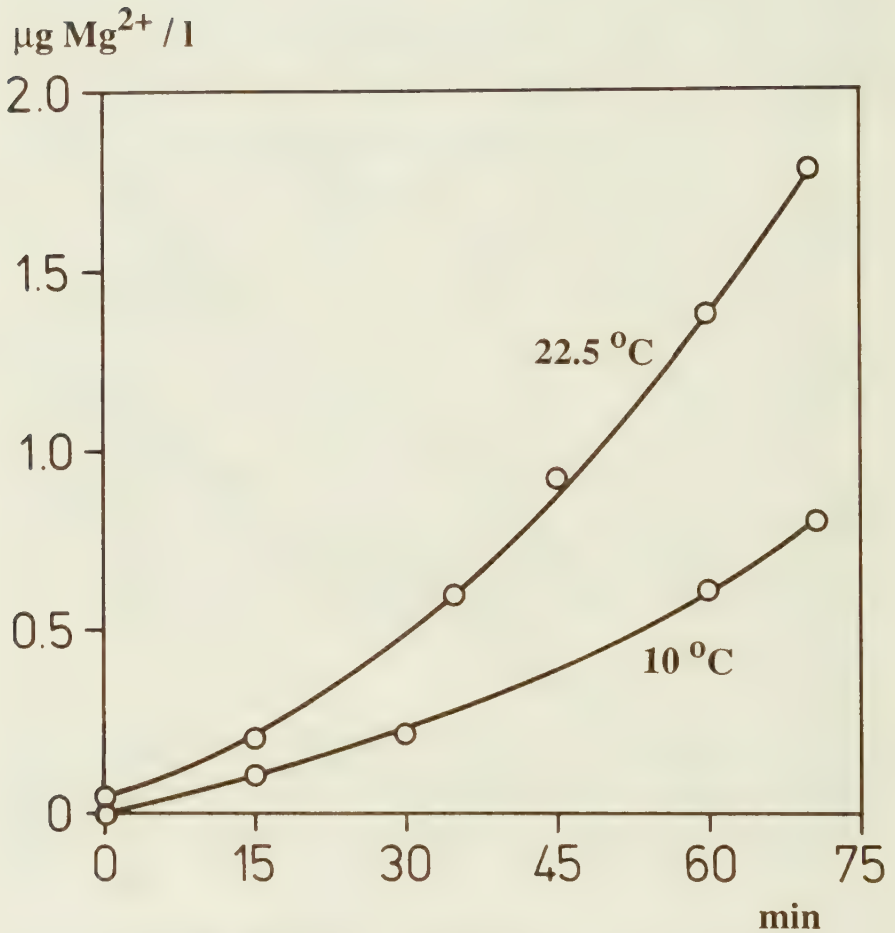


Abb. 16: Temperaturabhängigkeit der Diffusion von Mg^{2+} durch eine Dialysemembran. Die Anfangskonzentration im Vorlagekompartiment betrug 10 mg/l.

Neben den anorganischen Substanzen zeigten die geprüften Membrantypen ähnlich diffusionsbedingte Selektivitäten für **organische Komponenten**. Als Modellsubstanzen wurden **kurzkettige flüchtige Fettsäuren (VFA)** eingesetzt und ihre Diffusionscharakteristiken für verschiedene Folien geprüft (Abb. 17). Je länger das Kohlenstoffgerüst einer Säure ist, desto kleiner ist die pro Zeiteinheit durch die Membran diffundierende Menge.

Wie bei anorganischen, kationischen bzw. anionischen und organischen, anionischen Komponenten wurden unterschiedliche Diffusionseigenschaften der Folien auch bei ungeladenen (organischen) Substanzen wie **Methan** und **Aethan** beobachtet (Abb. 18). Wie bei den kurzkettigen flüchtigen Fettsäuren zeigte sich auch hier eine Korrelation der Kettenlänge des Kohlenstoffgerüsts zur Diffusionsrate durch die Membran (ohne Daten).

Neben den physikalischen Diffusionseigenschaften der einzusetzenden Membranen stellt die biologische Abbaubarkeit der Folien einen weiteren wichtigen methodischen Aspekt dar. Um die Entnahme von Interstitialwasserproben mit der Gleichgewichtsdiffusionstechnik zu garantieren, ist die Inertheit gegenüber mikrobiellem Abbau bei allgemein tiefen Temperaturen und anoxischen Bedingungen in mikrobiell aktiven Sedimenten eine wichtige Voraussetzung. Kontaminationen der Porenwasserproben durch bakterielle Metaboliten und Abbauprodukte aus den verwendeten Folien müssen ausgeschlossen werden können. Zur Abklärung der mikrobiellen Abbauresistenz wurden gleich grosse Stücke einiger Membrantypen bei 4 bzw. 28 °C einerseits unter oxidischen, andererseits unter anoxischen Bedingungen inkubiert und der prozentuale Gewichtsverlust nach einer Inkubationszeit von 15 Tagen als Mass für den bakteriellen Abbau gemessen (Tab. 6).

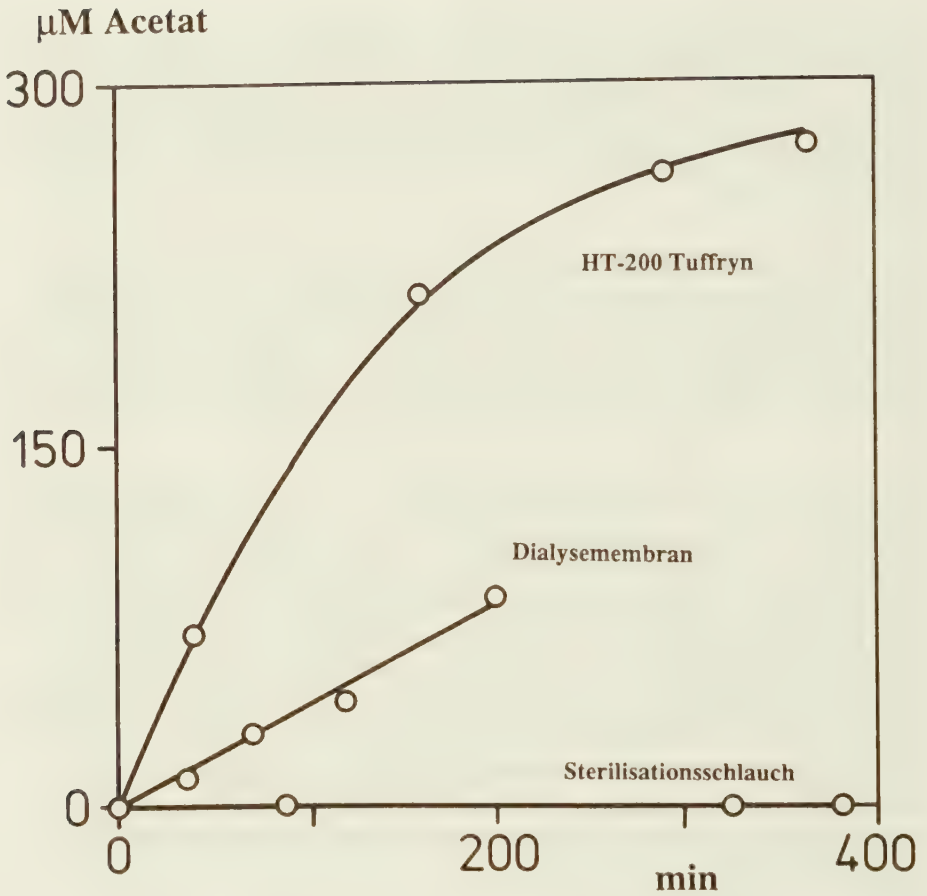


Abb. 17: Diffusion von Acetat durch verschiedene Membrantypen bei Raumtemperatur (22 °C).

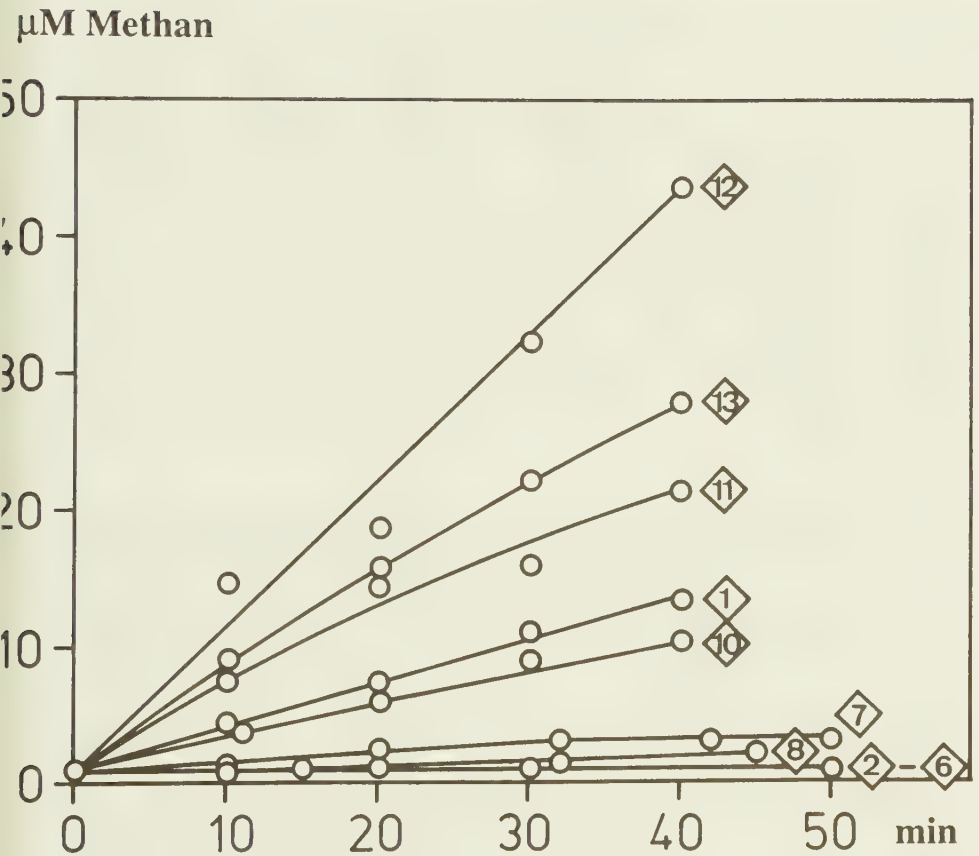


Abb. 18: Diffusion von Methan durch verschiedene Membrantypen bei Raumtemperatur (22 °C). Die Nummern beziehen sich auf die in Tab. 3 beschriebenen Membrantypen.

#	Membrantyp	% Gewichtsverlust		28 °C Wasser (oxisch)	28 °C Sediment (anoxisch)
		4 °C	4 °C		
		Wasser (oxisch)	Sediment (anoxisch)		
1	Dialysemembran	0	0	-2.7	-4.8
2	Saran-Haushaltfolie	0	0	0	0
5	Saranex 19	0	0	0	0
8	Sterilisationsschlauch	-1.2	-0.5	-1.5	-0.3
10	Versapor	-1.0	-0.6	-1.9	-0.9
11	Cuprophane	-2.5	-1.6	-8.0	-11.3
12	HT-200 Tuffryn	0	-0.2	-1.5	0
13	Cellophan	-1.1	0	-3.8	-34.6

Tab. 6: Prozentualer Gewichtsverlust einiger Membrantypen nach einer Inkubationszeit von 15 Tagen als Mass für biologische Abbaubarkeit. Jede Messung wurde im Duplikat durchgeführt. Als Kontrollen wurden Proben jedes Membrantyps unter sterilen Bedingungen in Wasser inkubiert. Die nicht aufgeführten Folientypen (Nr. 3, 4, 6, 7, 9, 14 und 15 wurden nicht auf Abbaubarkeit geprüft).

Die Resultate zeigten, dass bei tiefen Temperaturen (4 °C) fast alle Membranen während der Dauer des Experimentes keinem oder nur einem geringen mikrobiellen Abbau unterworfen waren. Die gemessenen Gewichtsverluste lagen nahe bei der Erfassungsgrenze der Methode. Nur die **Cuprophane-Membran** (11) zeigte eine Gewichtsabnahme, die als Indiz für einen Abbau gewertet werden kann. Bei erhöhter Temperatur (28 °C) waren grössere Gewichtsverluste zu beobachten, wobei vor allem der anaerobe Abbau der cellulose-haltigen Membranen **Cuprophane** (11) und **Cellophan** (13) auffiel. Auch die bei tiefen Temperaturen inerte Dialysemembran zeigte eine leicht erhöhte Anfälligkeit für einen mikrobiellen Abbau. Arbeiten von VARGO et al. (1975) bestätigen diese Ergebnisse. Rasterelektronenmikroskopische Studien von Dialysemembranen, welche in Sedimentproben inkubiert wurden, zeigten bei erhöhten Sommer-Temperaturen (20 °C) innerhalb von drei Tagen einen epiphytischen Bakterien-

und Diatomeen-Bewuchs, der den Stofftransport durch die Folie verlangsamte (VARGO et al., 1975). Bei tiefen Winter-Temperaturen ($1-4^{\circ}\text{C}$) dauerte die bewuchsfreie Periode neun Tage und länger. Die Membranen zeigten wenig oder keinen epiphytischen Aufwuchs und waren somit keinem bakteriellen Abbau unterworfen.

MARTENS & KLUMP (1980) beobachteten den teilweisen Abbau von cellulose-haltigen Dialysemembranen beim Einsatz eines Interstitialwassersammlers bei einer Temperatur von 25°C . Auch HÖPNER (1981) konnte zeigen, dass in anoxischen Sedimenten Cellulose-Acetat Membranen bei Temperaturen um 20° innerhalb von sechs Wochen abgebaut wurden. Bei Sedimenttemperaturen von 22°C stellte CARIGNAN (1984) nach einer Inkubationszeit von 25 Tagen eine Strukturänderung einer Cellulosemembran (SPEKTRAPOR) fest und riet von einem Gebrauch dieses Folientyps für den Dialyse-Porenwassersammler ab.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass **nur wenige Membrantypen für einen Einsatz in einem Dialyse-Porenwassersammler geeignet sind** (Tab. 7).

Aufgrund der drei Parameter **Diffusionseigenschaften, Abbaubarkeit und Kontaminationen** erschien die **Dialysemembran (1)** als eine "ideale" Folie für die Verwendung im Dialyse-Porenwassersammler für unsere Fragestellungen (Bestimmung von Redoxparametern sowie Säure-Basenparametern) bei tiefen Temperaturen und anoxischen Verhältnissen in der Mehrzahl der beprobten Sedimente. Sie wurde daher bei allen *in situ* Einsätzen des Interstitialwassersamplers in den verschiedenen Schweizer Seen verwendet. Der **Nylon-Sterilisationschlauch (8)** erwies sich ebenfalls als geeignete Folie. Bedingt durch seine langsamen Diffusionsraten und der damit verbundenen extrem langen Inkubationszeit ist dieser aber nur sehr beschränkt einsetzbar. **HT-200 Tuffryn-Membranen (12)** könnten dann geeignet sein, wenn die Kontaminationen durch eine Vorbehandlung entfernt werden können. Diese Membran zeichnet sich durch allgemein grössere Diffusionsraten aus, was die Inkubationszeiten verkürzen würde. Bei der Bestimmung von gelösten Gasen muss aber mit raschen Rückdiffusionen gerechnet werden.

#	Membrantyp	Resistenz gegenüber		
		Diffusions- eigenschaften	biologischem Abbau *	frei von Kontaminationen
1	Dialysemembran	+	+	+
2	Saran-Haushaltfolie	-	+	n.b.
3	Saranex 11	-	n.b.	n.b.
4	Saranex 14	-	n.b.	n.b.
5	Saranex 19	-	+	n.b.
6	Saranex 23	-	n.b.	n.b.
7	Polycarbonat	-	+	n.b.
8	Sterilisationsschlauch	(+)	+	+
9	Polyamid	-	n.b.	n.b.
10	Versapor	+	(+)	-
11	Cuprophane	+	-	+
12	HT-200 Tuffryn	+	+	-
13	Cellophan	+	-	-
14	Glasfaser GELMAN	-	n.b.	n.b.
15	Glasfaser WHATMAN	-	n.b.	n.b.

Tab. 7: Eignung verschiedener Membrantypen zur Verwendung in einem Dialyse-Porenwassersammler. (+ = geeignet; (+) = bedingt geeignet; - = nicht geeignet; n.b. = nicht bestimmt; * bei niedrigen Temperaturen).

Für die Verwendung einer Dialysemembran in einem Porenwassersammler sind methodische Abklärungen nötig, die einen *in situ* Einsatz unter möglichst genau definierten Bedingungen garantieren. Eine Grundvoraussetzung ist die Wahl einer genügenden, aber nicht zu langen **Inkubationszeit**, die eine Gleichgewichtseinstellung zwischen den gelösten Komponenten des Porenwassers und dem destillierten Wasser in den Kammern des Sammlers ermöglicht. Sind Diffusionskoeffizient einer bestimmten Substanz, Temperatur und Geometrie des Dialysekompartiments bekannt, lassen sich für definierbare Sedimentporositäten Zeiten berechnen, die als Mass für die Äquilibration zwischen gelösten Komponenten im Interstitialwasser und dem Füllwasser im DPS dienen. Voraussetzung ist, dass die Diffusion durch die Membran nicht der limitierende Prozess ist. Die Berechnung erfolgte nach CRANK et al. (1981):

$$D_{0_T} \cdot \varnothing^n = \left(\frac{c_{(t,L)} \cdot L}{c_0} \right)^2 \cdot \frac{\pi}{t}$$

wobei	D_{0_T}	=	Diffusionskoeffizient einer Substanz bei einer bestimmten Temperatur in wässriger Lösung.
	$c_{(t,L)}$	=	Konzentration an Stelle L im Dialysekompartiment zum Zeitpunkt t.
	L	=	Länge des Dialysekompartiments in cm.
	c_0	=	Ausgangskonzentration (entspricht der Konzentration einer Substanz im Porenwasser).
	$\varnothing$	=	Sedimentporosität ($0.7 < \varnothing < 0.95$).
	n	=	empirische Konstante (~ 2) (LERMAN, 1978).
	π	=	leitet sich aus der Gauss'schen Verteilungswahrscheinlichkeit ab.

Im Gleichgewicht ist $c_{(t,L)} = c_0$; t wird gesucht.

$$t = L^2 \cdot \frac{\pi}{D_{0T} \cdot \varnothing^n}$$

wobei für L die halbe Länge des Dialysekompartimentes im DPS (hier 0.75 cm) eingesetzt wird, da die Diffusion von beiden Seiten her ermöglicht ist. Für eine Porosität $\varnothing$ von 0.9 und einem Diffusionskoeffizienten für Sulfat von $6.19 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ bei einer Temperatur von 5°C kann eine Äquilibrierungszeit von **4.1 Tagen** berechnet werden. Sulfat besitzt einen relativ kleinen Diffusionskoeffizienten (LI & GREGORY, 1974) und kann als Indikatorsubstanz für die Bestimmung von maximalen Inkubationszeiten verwendet werden. Im allgemeinen wurden für *in situ* Untersuchungen Inkubationszeiten von **14 bis 21 Tagen** gewählt. Dadurch ist die Gleichgewichtseinstellung der im Porenwasser gelösten Komponenten garantiert. Tabelle 8 fasst einige für den Einsatz eines Dialyse-Porenwassersammlers angewendeten Äquilibrierungszeiten zusammen.

Referenz	Membran	Äquil.zeit (Tage)	Sediment	Temp. (°C)	Tiefe (m)
HESSLEIN (1976)	Cellulose	7	fluvial	?	1
MAYER (1976)	Cellulose	5	lakustrisch	20 - 25	?
MARTENS & KLUMP (1980)	Teflon	10 - 14	marin	12 - 27	8.5
MOLONGOSKI & KLUG (1980)	Polycarbonat	14	lakustrisch	?	6
HÖPNER (1981)	PVC	14	?	?	?
ADAMS et al. (1982)	Polycarbonat	30	lakustrisch	23	?
CARIGNAN (1984)	Cellulose, PVC, Cellulose-Acetat, Polysulfon	15 - 20	lakustrisch	5	24
CARIGNAN & NRIAGU (1985)	Polysulfon	15 - 30	lakustrisch	23	10 - 20.2
SIMON et al. (1985)	Polycarbonat	5 - 10	fluvial	23	7
HERLIHY & MILLS (1985)	Versapor	14	lakustrisch	6 - 20	?
diese Arbeit	Cellulose	10 - 21	lakustrisch	4 - 20	0.5 - 250

Tab. 8: Einsätze von DPS im Sediment mit den entsprechenden Äquilibrierungszeiten.

Die Gleichgewichtseinstellung unter den gegebenen Bedingungen für eine Inkubationszeit von 14 Tagen kann durch zwei Beispiele belegt werden:

- Natrium, als konservativer Parameter, zeigt praktisch keine Veränderungen im Verlauf seines Konzentrationstiefenprofils durch die Sediment-Wasser-Grenzschicht (Abb. 19). Diffusionsprozesse im Sediment laufen im Vergleich zum überstehenden, rein wässrigen Milieu langsamer ab. Die Gleichheit der Konzentrationen von Natrium im Sediment und im überstehenden Wasser bestätigt die für eine Gleichgewichtseinstellung genügend lange Inkubationszeit des DPS.
- Ein Vergleich der gemessenen Methankonzentrationen in litoralen Sedimenten des Zürichsees mit einer theoretischen (berechneten) Sättigungskonzentration demonstriert die Sättigung des Interstitialwassers mit Methan in einem bestimmten Sedimenthorizont (Abb. 31). und belegt deutlich die Gleichgewichtseinstellung zwischen dem Porenwasser und dem Vorlagewasser im DPS.

Nach der Bergung aus dem Sediment ist der Porenwassersammler bis zur eigentlichen Probenahme relativ lange (1 bis 2 Stunden) im Wasser bzw. an der Luft exponiert, was bedingt durch die Diffusionseigenschaften der Dialysemembran unweigerlich zu **diffusiven Artefakten** (z.B. Hineindiffusion von Sulfat ins Dialysekompartiment, Diffusionsverlust von Methan) führt. Um den **signifikanten Diffusionsverlust von Methan an der Luft** zu quantifizieren, wurde im Labor eine Eichkurve erstellt (Abb. 20) und die gemessenen *in situ* Konzentrationen mit einem entsprechenden zeitabhängigen Korrekturfaktor multipliziert. Diffusionsmedium für Methan ist aber nicht nur die atmosphärische Luft, sondern der Porenwassersammler ist für eine bestimmte Zeit des Transportes dem Wasser ausgesetzt. Allerdings befindet sich der Sampler in einem teilweise abgeschlossenen Transportgestell, welches den diffusiven Transport einer gelösten Spezies erschwert. In Abb. 21 ist der Einfluss der verschiedenen Diffusionsmedien und der Transportvorrichtung auf den Diffusionsverlust von Methan dargestellt. Es wird deutlich, dass mit der Verwendung einer Transportbox der diffusive Verlust zwar nicht verhindert werden kann, sich aber doch leicht verringert. Der durch die Druckentlastung beim Auftauchen mögliche Verlust von Methan durch Ausgasungsprozesse der Wasserproben konnte weder experimentell noch rechnerisch erfasst werden und wurde für die Quantifizierung vernachlässigt.

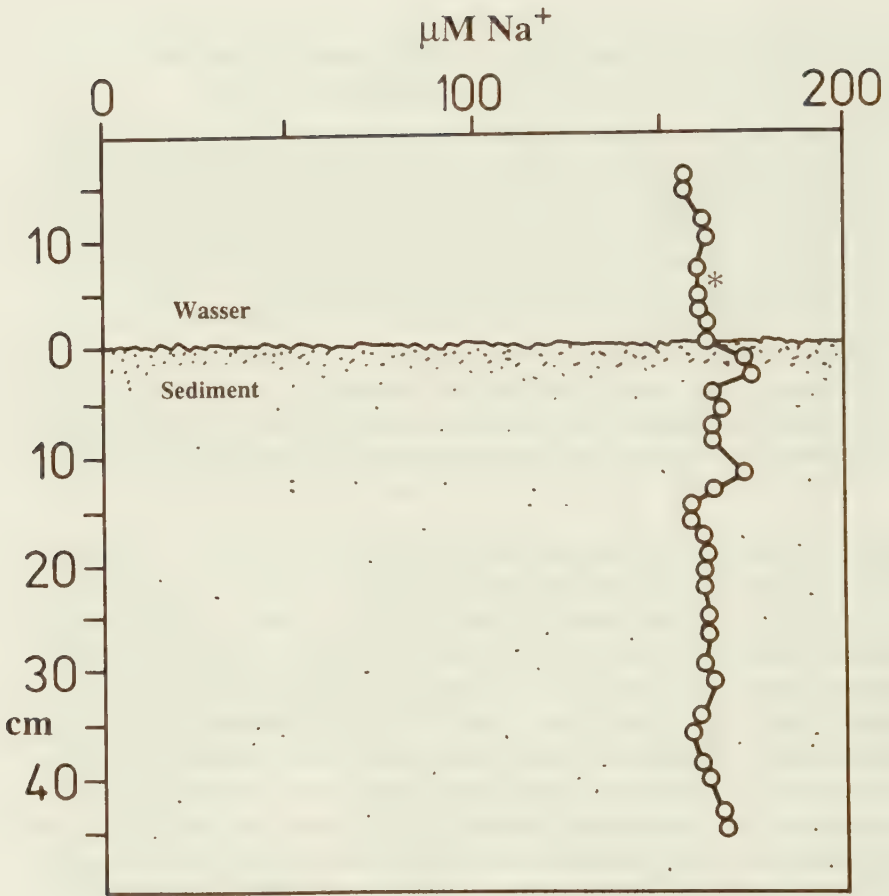


Abb. 19: Konzentrationstiefenprofil von Na^+ in kissenartiger Sedimentstruktur des Genfersees (17.12.85 / 250m). * bezeichnet die Konzentration im überstehenden Wasser eines an derselben Stelle gestochenen Sedimentkernes.

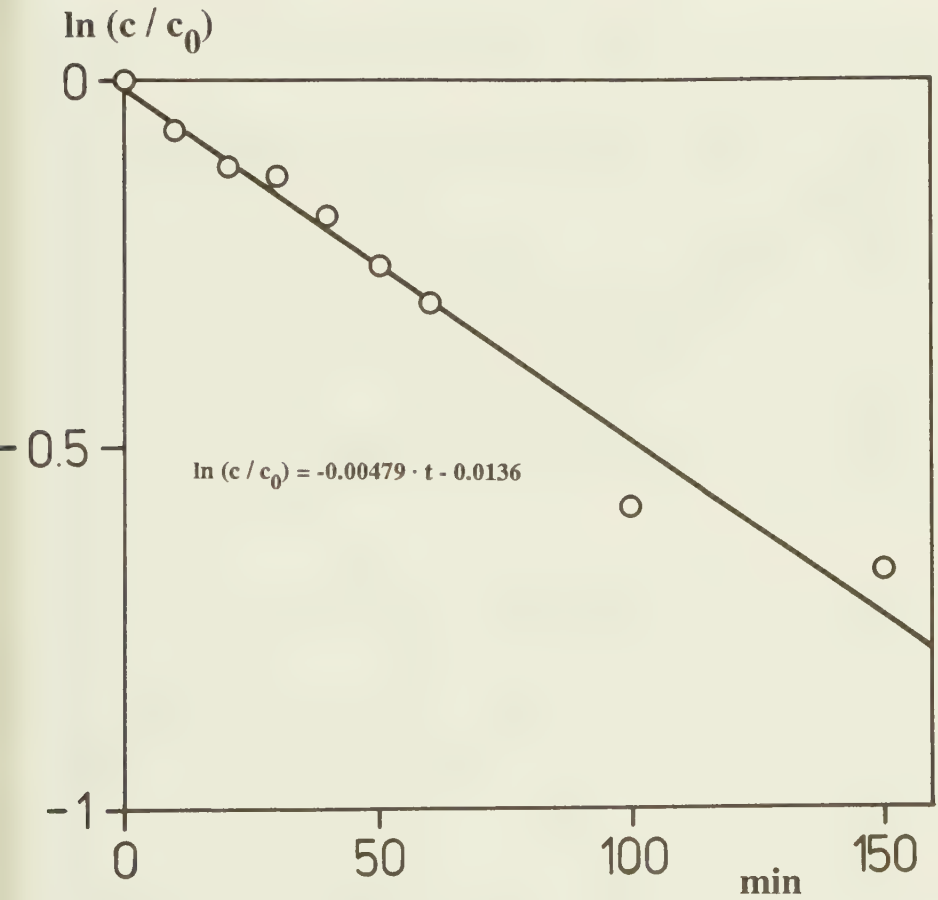


Abb. 20: Diffusionsverlust von Methan aus dem DPS bei Raumtemperatur (22 °C) an der Luft. Jeder Punkt stellt den Mittelwert aus drei Messungen dar.

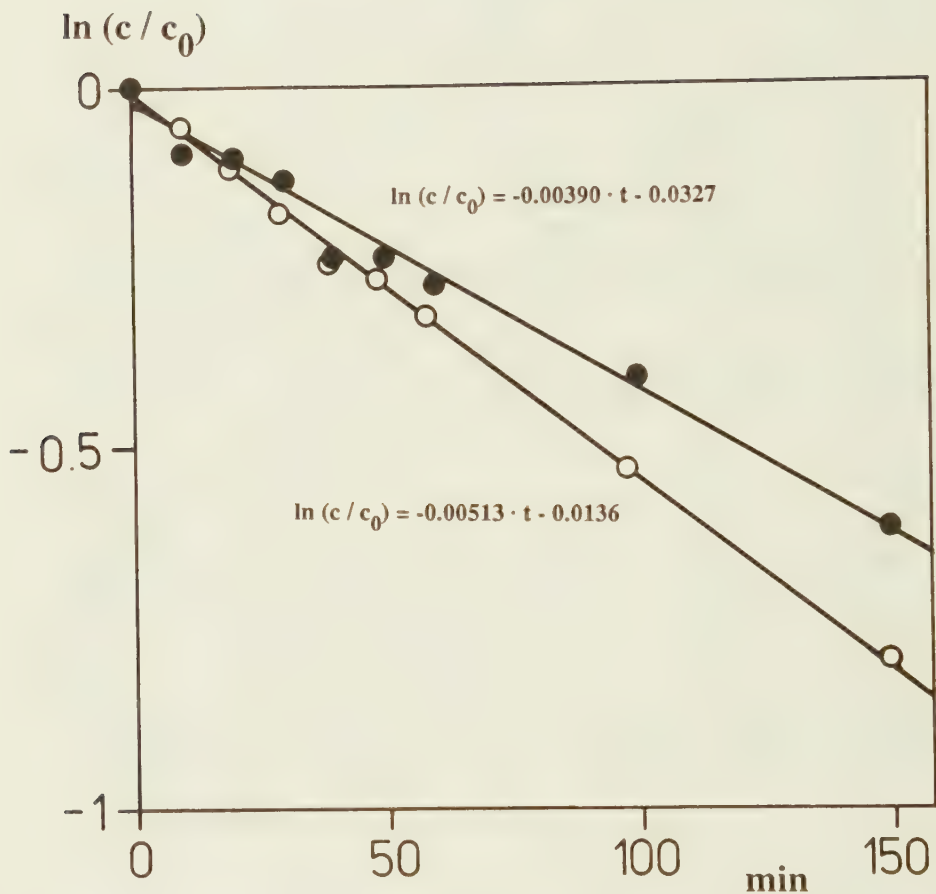


Abb. 21: Diffusionsverlust von Methan aus dem DPS bei Raumtemperatur (22 °C) im Wasser. Jeder Punkt stellt den Mittelwert aus drei Messungen dar. O ohne Transportvorrichtung; ● DPS in Transportvorrichtung.

Analog zum Methan wurde auch für **Sulfid** der Diffusionsverlust quantitativ verfolgt (Abb. 22).

Durch die Exposition des Interstitialwassersammlers im Wasserkörper besteht die Möglichkeit, dass im Wasser gelöste Komponenten (z.B. Nitrat, Sulfat) den Inhalt eines Dialysekompartmentes kontaminieren. Die Quantifizierung der **diffusiven Kontaminationen** im Labor ermöglichte eine Korrektur der gemessenen Konzentrationen. Es wurde dabei festgestellt, dass bei *in situ* Sulfatkonzentrationen von 500 μM während der zu erwartenden Expositionszeiten nur eine sehr geringe Kontamination des gewonnenen Porenwassers beobachtet werden konnte. Die Kontamination durch Nitrat (Ausgangskonzentration 50 μM) war vernachlässigbar klein und wurde für eine Korrektur der Messwerte nicht berücksichtigt (Abb. 23). Da für die meisten untersuchten Substanzen die Konzentrationen im überstehenden Wasser viel geringer sind als im Interstitialwasser, werden diffusive Kontaminationsprozesse vernachlässigbar.

Die oft erwähnte Kontamination der Porenwasserproben durch atmosphärischen Sauerstoff hat auf die aktuellen *in situ* Konzentrationen keinen Einfluss. Mögliche oxidative Prozesse von redoxlabilen Substanzen und die sich daraus ergebenden Ausfällungen als Metalloxide ändern die gemessenen *in situ* Konzentrationen nicht, da bei der analytischen Bestimmung der Elemente die Gesamtmenge und nicht nur die löslichen Komponenten im Dialysekompartment gemessen werden. Ausgefallene Oxide können nicht durch die Dialysemembran diffundieren. Sie bleiben also in der Dialysekammer zurück und werden bei der Probenahme und Fixation in Salpetersäure wieder gelöst und quantitativ erfasst.

Eine Korrektur der gemessenen *in situ* Konzentrationen musste nur für flüchtige Substanzen (Methan, Sulfid) und für Sulfat vorgenommen werden.

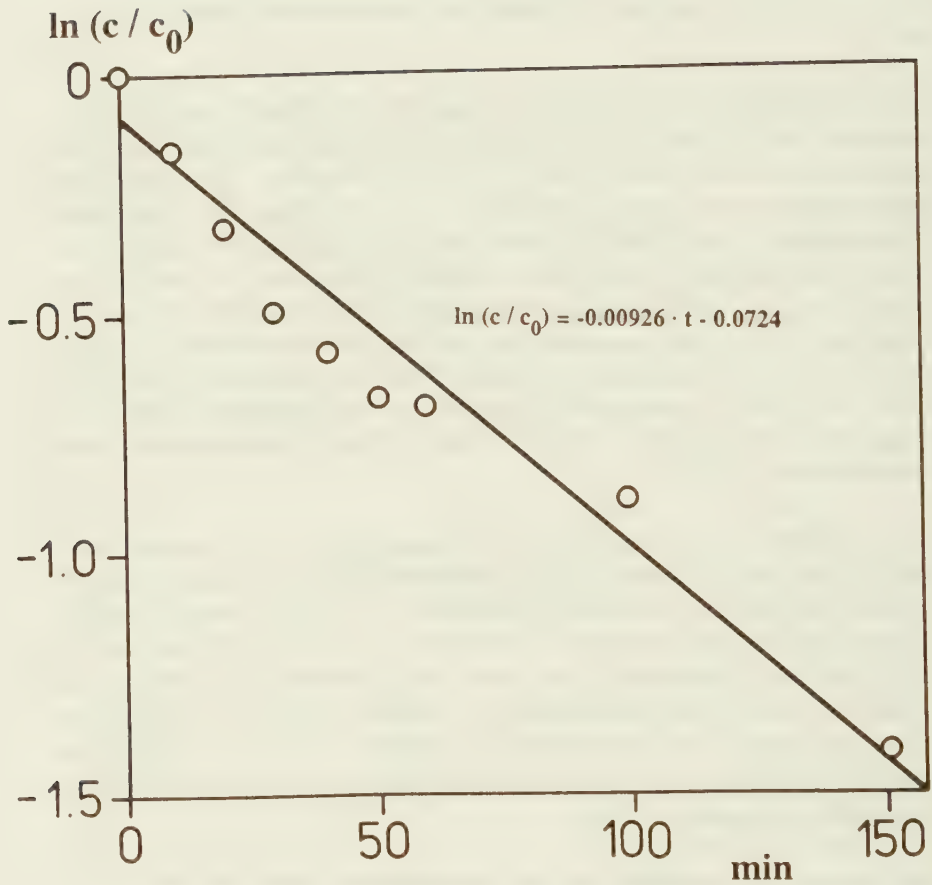


Abb. 22: Diffusionsverlust von Sulfid aus dem DPS bei Raumtemperatur (22 °C) an der Luft. Jeder Punkt stellt den Mittelwert aus zwei Messungen dar. Σ Sulfid = $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-}$.

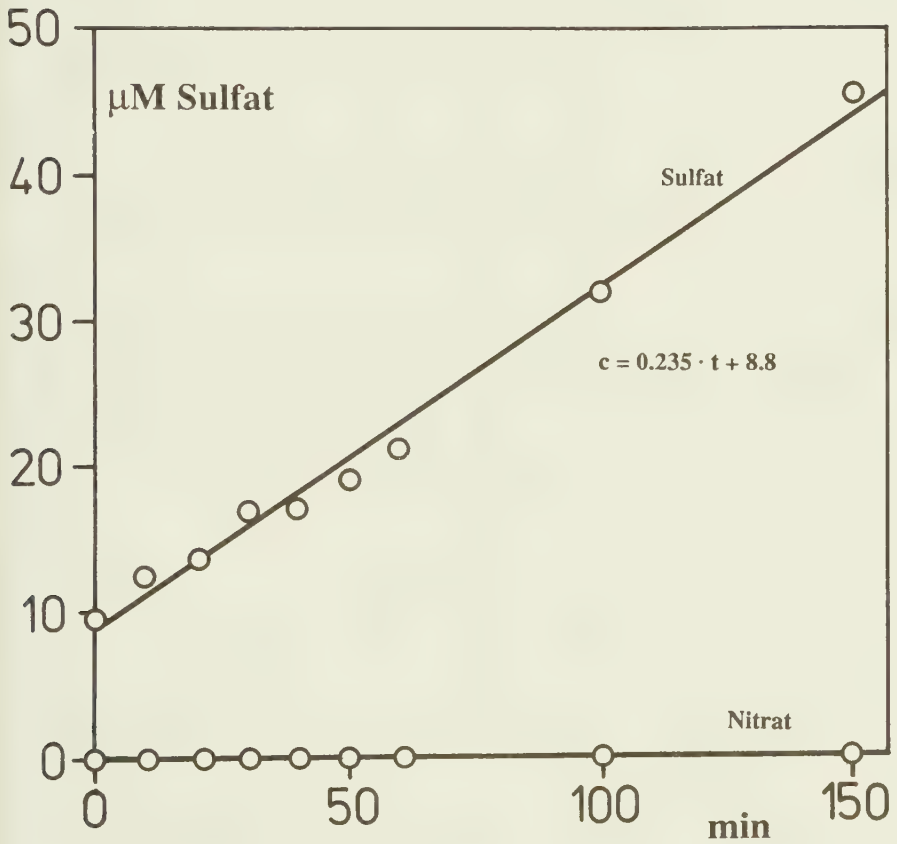


Abb. 23: Kontaminationen des Porenwassers durch Diffusion von Sulfat und Nitrat. Jeder Punkt stellt den Mittelwert aus zwei Messungen dar.

Substanz	$D_0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$	Substanz	$D_0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$
Al^{3+}	2.93	CH_4	9.5 ^{a)}
Ca^{2+}	4.62		12.8 ^{b)}
Cd^{2+}	4.23		
Co^{2+}	4.23	H_2S	15.63 ^{c)}
Cr^{3+}	3.06	HS^-	12.07
Cu^{2+}	4.23	S^{2-}	5.47
Fe^{2+}	4.23		
K^+	12.23	H_2PO_4^-	5.62
Li^+	5.85	HPO_4^{2-}	4.16
Mg^{2+}	4.41		
Mn^{2+}	3.78	Cl^-	12.52
Na^+	7.77	NO_2^-	12.03
Ni^{2+}	3.86	NO_3^-	12.13
SiO_2	3.40	SO_4^{2-}	6.19
Zn^{2+}	4.15		
		Acetat	7.54 ^{b)}
H^+	67.32	Propionat	10.09 ^{b)}
NH_4^+	12.15		

Tab. 9: Diffusionskoeffizienten von einigen Substanzen für eine Temperatur von 5 °C in wässriger Lösung aufgrund der Annahme, dass $D_{25^\circ\text{C}} / D_{0^\circ\text{C}} = 2.2$ ist (nach LI & GREGORY, 1974),
 ausser: ^{a)} LERMAN, 1979, ^{b)} LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1961, ^{c)} WEAST, 1985.

Analog zur Quantifizierung von diffusiven Verlusten bei der Probenahme bzw. der Kontamination des Porenwassers bedingt durch die Exposition des Sammlers in der Wassersäule wurde geprüft, ob ein **signifikanter Verlust an Wasser bzw. Wasserdampf** bei der Lagerung des DPS an der Luft zu einer Konzentrierung der gelösten Substanzen und damit zu einer Überschätzung der aktuellen *in situ* Konzentrationen führt. Nach einer Expositionszeit von 150 Minuten an der Luft wurde weder für Chlorid und Nitrat noch Sulfat ein Anstieg der Konzentration beobachtet (Abb. 24). Ein möglicher Wasserverlust ist so gering, dass er für die Quantifizierung der einzelnen Porenwasserkomponenten vernachlässigt werden kann.

Die Geometrie des DPS ermöglicht eine parallele Entnahme von bis zu fünf Proben aus dem gleichen Sedimenthorizont. Unter Berücksichtigung räumlicher Sedimentinhomogenitäten muss für relevante Resultate eine **minimale Streubreite der Messergebnisse** angenommen werden. Aus diesem Grund wurde mit Hilfe der **Leitfähigkeit** als Summenparameter die experimentelle Streuung der gelösten ionischen Porenwasserkomponenten in verschiedenen Sedimenthorizonten bestimmt (Tab. 10).

Tiefe (cm)			n	$\kappa_{20^\circ} (\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$			% Streuung
-13.5	bis	-12.0	4	261.3	±	1.0	0.4
1.5	bis	2.9	3	279.0	±	4.6	1.6
13.5	bis	14.9	3	287.3	±	3.1	1.1
27.0	bis	28.5	5	306.8	±	4.6	1.5
37.5	bis	39.0	5	328.8	±	7.8	2.4

Tab. 10: Leitfähigkeitmessungen in verschiedenen Porenwasserproben aus dem gleichen Sedimenthorizont (Auflösung 1.5 cm) als Mass für die experimentelle Streubreite in den Proben. Negative Tiefenangaben bezeichnen Proben aus dem überstehenden Wasser.

Aus Gründen der besseren Durchmischung des überstehenden Wassers verglichen mit dem Interstitialwasser und räumlichen Inhomogenitäten innerhalb der Sedimentmatrix sind bei den Messwerten aus der Wassersäule kleinere Streubreiten der Resultate feststellbar.

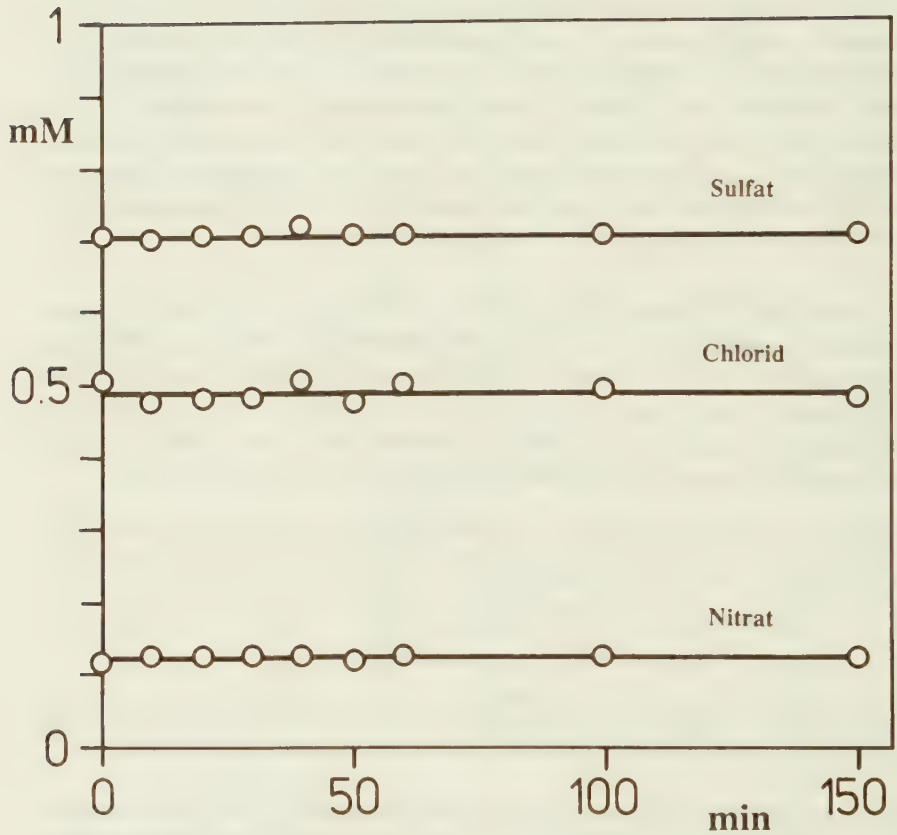


Abb.24: Diffusionsverlust von Wasser bzw. Wasserdampf aus dem DPS bei Raumtemperatur (22°C) an der Luft. Die Änderung des Gehaltes an Chlorid, Nitrat und Sulfat dient zur Abschätzung des Diffusionsverlustes.

Die Ergebnisse aus verschiedenen Sedimenthorizonten zeigen dennoch eine sehr geringe Variabilität (<3%). HÖHENER (1986) erhält für Calcium, pH, Leitfähigkeit und Alkalinität Messresultate mit einer geringen Streubreite(< 10%), wobei wiederum die grössere Streuung der Messergebnisse aus dem Sediment verglichen mit dem überstehenden Wasser auffällt. Die Voraussetzung einer brauchbaren Reproduzierbarkeit verschiedener Interstitialwasser-Parameter aus dem gleichen Sedimenthorizont bei der Verwendung eines Dialyse-Porenwassersammlers ist somit gewährleistet. Tabelle 11 zeigt einige experimentelle Streubreiten für einzelne Elemente.

Tiefe (cm)	n	% Streuung								
		Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	ΣP	ΣS	Si
-14.4 bis -14.9	4	1.0	-	7.1	0.7	-	2.6	-	0.9	3.5
-11.9 bis -10.4	5	1.2	-	11.4	0.7	-	1.8	-	1.3	4.2
10.6 bis 12.0	3	1.1	19.9	5.7	1.1	2.6	3.1	5.9	14.0	3.5
21.1 bis 22.5	3	2.2	18.1	11.4	2.0	10.7	1.5	16.4	24.6	4.5
33.1 bis 34.6	5	2.2	9.4	5.2	2.4	6.3	3.8	12.2	14.1	3.7
42.1 bis 43.6	5	2.3	11.5	14.8	2.8	2.3	8.9	9.0	28.0	4.2

Tab. 11: Experimentelle Streubreiten für Porenwasserproben aus dem gleichen Sedimenthorizont. Negative Tiefenangaben bezeichnen Proben aus dem überstehenden Wasser. (- = im sedimentnahen Wasser nicht feststellbar).

Im allgemeinen liegen die Streuwerte bei 10% oder besser (Ausnahme: Sulfat und Eisen in einzelnen Sedimenthorizonten).

Ein Vergleich mit anderen Sammelmethode von Porenwasser soll die Zuverlässigkeit und Eignung der Dialysetechnik im Vergleich mit anderen Verfahren demonstrieren. Folgende Techniken wurden einander gegenübergestellt:

- *in situ* Dialyse (Gleichgewichtsdiffusionstechnik)
- direkte Extraktion von Interstitialwasser durch seitliche Beprobung eines Sedimentkernes
- Druckfiltration ("Squeezten")

Ein ähnlicher Methodenvergleich von HOWES et al. (1985) in marinen "salt-marsh" Systemen zeigte deutliche Übereinstimmungen von bestimmten Parametern wie der Salinität, des gelösten anorganischen Kohlenstoffs (DIC), des Sulfids, des Sulfats oder des Ammoniums. Durch den relativ hohen Anteil jener Sedimente an organischem Material (Wurzeln von *Spartina alterniflora*) können aber Artefakte die Quantifizierung gewisser Porenwasserkomponenten beeinflussen oder sogar verunmöglichen. Unnatürlich hohe DOC- oder Dimethylsulfid-Konzentrationen bei der Gewinnung von Interstitialwasser durch Druckfiltration zeigten die Abhängigkeit gewisser Substanzen von der experimentellen Probenahmetechnik (HOWES et al., 1985). Beim Stechen von Kernen und der nachfolgenden Druckfiltration wurden viele Pflanzenwurzeln verletzt, wobei zelluläre Komponenten ins Porenwasser austraten und die *in situ* Konzentrationen verfälschten. Die hohen Drucke beim Pressvorgang bewirkten ausserdem ein Auspressen von pflanzlichem Material, was für bestimmte Substanzen zu einer Überschätzung der aktuellen Konzentration führte. Auch PIEMONTESE & BACCINI (pers. Mitteilung) beobachteten eine Korrelation zwischen dem gemessenen DOC-Gehalt im Porenwasser und verschiedenen hohen Drucken bei der Druckfiltration von Sedimentkernen. Der Gehalt an gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC) kann v.a. in den obersten Schichten eines Sedimentkernes vom angelegten Druck beim Pressvorgang abhängen, was vermutlich auf die mechanische Zerstörung von Organismen zurückzuführen ist.

Eigene Messungen bestätigten die Resultate von HOWES et al. (1985). Für einen Methodenvergleich wurden folgende Interstitialwasser-Parameter ausgewählt und untersucht: Aluminium, Bor, Calcium, Cadmium, Cobalt, Chrom, Kupfer, Eisen, Quecksilber, Kalium, Lithium, Magnesium, Mangan, Molybdän, Natrium, Nickel, Phosphor, Blei, Schwefel, Silicium, Zinn, Zink; Ammonium; Nitrit, Nitrat, Sulfat; Acetat, Propionat, Isobutyrat, Butyrat; Methan; gelöster organischer Kohlenstoff (DOC); Sulfid; pH, Alkalinität und Leitfähigkeit. Um die Zuverlässigkeit der Probenahmemethode basierend auf dem Dialyse-Prinzip zu überprüfen, wurde im Zürichsee Sediment-Porenwasser aus einer Wassertiefe von 12 m entnommen und mit einer Technik verglichen, welche die direkte Gewinnung von Interstitialwasser durch seitliche Beprobung an einem intakten Sedimentkern aus der gleichen Sedimentformation erlaubte. Mit Hilfe einer 2 ml Kunststoffspritze wurde ein Sedimentkern durch vorgebohrte und mit Klebeband verschlossene Löcher im Stechrohr beprobt. Zur Bestimmung des Methans injizierte man den Spritzeninhalt in ein geschlossenes Reagensglas und

analysierte die Proben wie in Teil 3 beschrieben. Alle anderen Parameter wurden nach einer zehnminütigen Zentrifugation (4000 U/min) im Überstand bestimmt. Als weitere Vergleichsmethode diente die Gewinnung von Porenwasser durch Druckfiltration ("Squeezeln"), wobei die Interstitialwasserzusammensetzung von Sedimentproben aus grösserer Wassertiefe (250m) im Genfersee mit durch Dialyse gewonnenem Porenwasser verglichen wurde.

Die Resultate des Vergleichs der Gleichgewichtsdiffusionstechnik mit der direkten Extraktion von Porenwasser ergaben für die meisten Parameter **deutliche Übereinstimmungen** (Tab. 12).

Parameter	Übereinstimmung	Bemerkungen
Calcium	+	
Eisen(II)	+	
Mangan(II)	+	
Nitrat	+	
Sulfat	-	höher bei direkter Extraktion
Sulfid	+	
Methan	+	
Acetat	-	höher bei Dialyse
Propionat	-	höher bei Dialyse
DOC	+	
pH	+	
Alkalinität	+	
Leitfähigkeit	+	

Tab. 12: Methodischer Vergleich zwischen dem Sammeln von Porenwasser durch Dialyse und der direkten Extraktion durch seitliche Beprobung eines intakten Sedimentkernes. + = identische Konzentrationen (innerhalb eines Fehlers von 10%), - = nicht identische Konzentrationen.

Als Beispiele für die Plausibilität der gewonnenen Messwerte und die Identität der Messergebnisse aus beiden Probenahmetechniken (**Dialyse** und **direkte Extraktion**) ist in Abb. 25 der Mangangradient an der Sediment-Wasser-Übergangszone dargestellt. Unter Berücksichtigung von Fehlern bei der Probenahme und den Unregelmässigkeiten innerhalb der natürlichen Sedimentmatrix kann eine Gleichwertigkeit der beiden Methoden angenommen werden. Als Beispiel wird in Abb. 26 die Korrelation zwischen den gemessenen Methankonzentrationen im Interstitialwasser durch Dialyse und direkter Extraktion demonstriert. Die leicht höheren Methankonzentrationen bei der direkten Extraktion erklären sich durch die eventuelle Erfassung von heterogen im Sediment verteilten Gasblasen, die bei der Dialysemethode ausgeschlossen werden.

Beim Vergleich zwischen Dialyse und direkter Extraktion von Porenwasser stellte man bei der Dialyse erhöhte Acetat- und Propionatkonzentrationen fest. Neben lokalen Inhomogenitäten im Sediment könnte ein teilweiser mikrobieller Abbau der Dialysemembran dafür verantwortlich sein. Andere Parameter, die sich unter diesen Umständen sinngemäss verändern müssten, zeigten aber identische Resultate, was auf relativ homogene Bedingungen im Interstitialwasser und auf einen nicht signifikanten Abbau der Cellulosemembran schliessen lässt. Auch wurde nach erfolgter Probenahme keine mechanische Zerstörung der Dialysemembran festgestellt (siehe auch Tabelle 6). Für die erhöhten Konzentrationen dieser kurzkettigen flüchtigen Fettsäuren und von Sulfat kann damit im Moment keine Erklärung gefunden werden.

Die Gegenüberstellung von **Dialyse** und **Druckfiltration (Squeezes)** zeigte für fast alle Parameter eine gute Übereinstimmung (Tab. 13). Als Beispiel wird in Abb. 29 die Beziehung der Mangankonzentration im Porenwasser, welches einerseits durch Dialyse andererseits durch Druckfiltration gewonnen wurde, gezeigt. Die gute Übereinstimmung der beiden Methoden ist somit belegt. Die Abweichungen für **Bor** und **Zink** sind erklärbar durch Kontaminationen aus dem für die Deckel der Presszylinder verwendeten Kunststoff (BOLLIGER, pers. Mitteilung). Durch den erhöhten Druck und die nachfolgende Expansion des aus der Squeeze-Vorrichtung austretenden Porenwassers kam es zu einem Verlust an gelösten Gasen (z.B. Methan und Kohlendioxid). Durch das Austreten des Kohlendioxids aus dem pH-Puffersystem beobachtete man einen **pH-Anstieg** im Interstitialwasser (HÖHENER, 1986). Auch die Kalium- und Natrium-Werte zeigten Abweichungen verglichen mit der Gewinnung von Porenwasser durch Dialyse (Abb. 28).

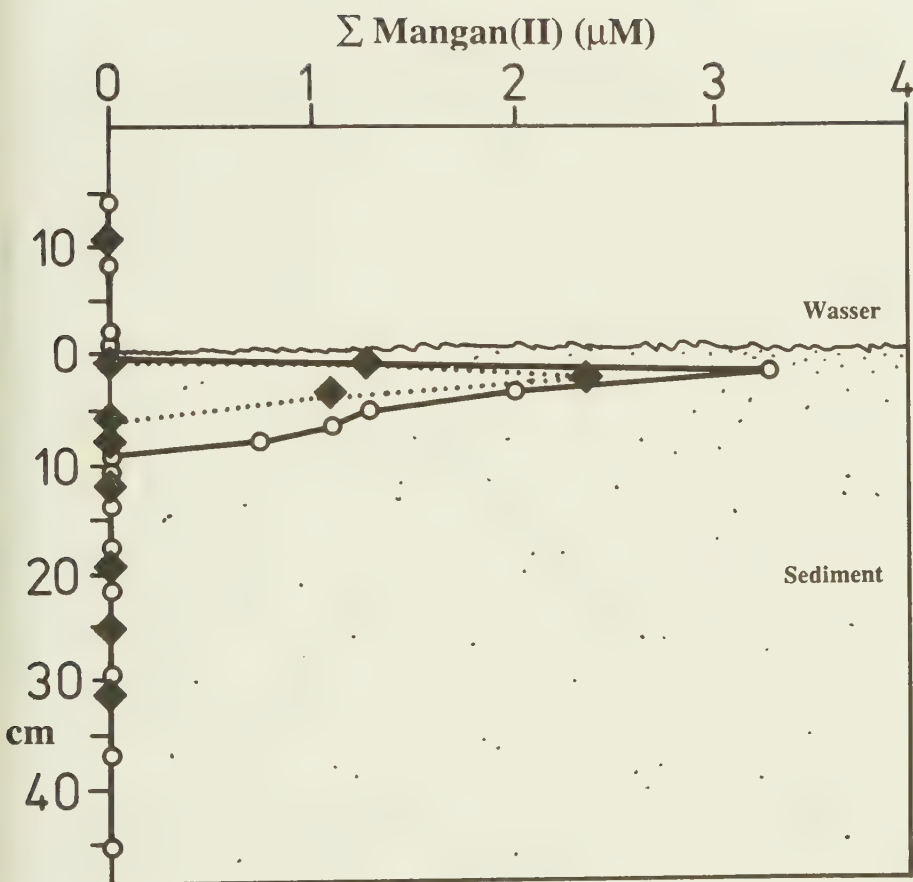


Abb. 25: Vergleich zwischen der Gewinnung von Porenwasser durch Dialyse und direkter Extraktion bezüglich Mangan(II) im Sediment des Zürichsees (22.5.85 / 4m). O Dialyse; $\blacklozenge$ direkte Extraktion. $\Sigma \text{Mangan} = \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}(\text{OH})^+$.

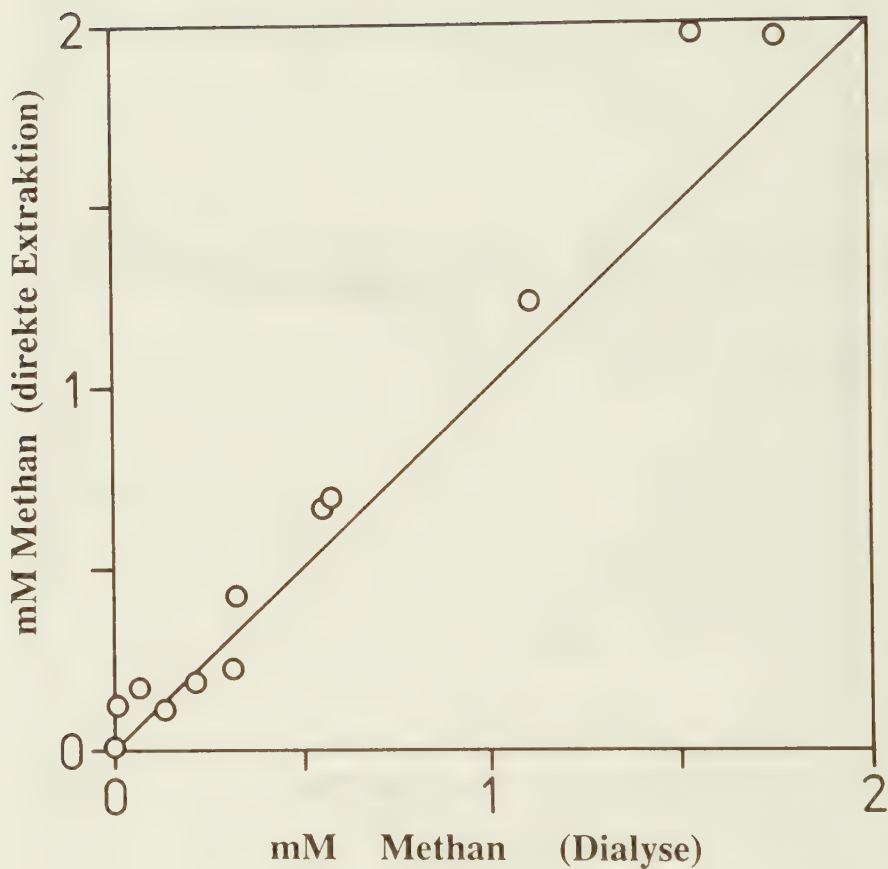


Abb. 26: Korrelation zwischen Dialyse und direkter Extraktion von Porenwasser bezüglich Methan im Sediment des Zürichsees (22.5.85 / 4m). Die Gerade stellt die theoretische Identität der beiden Methoden dar.

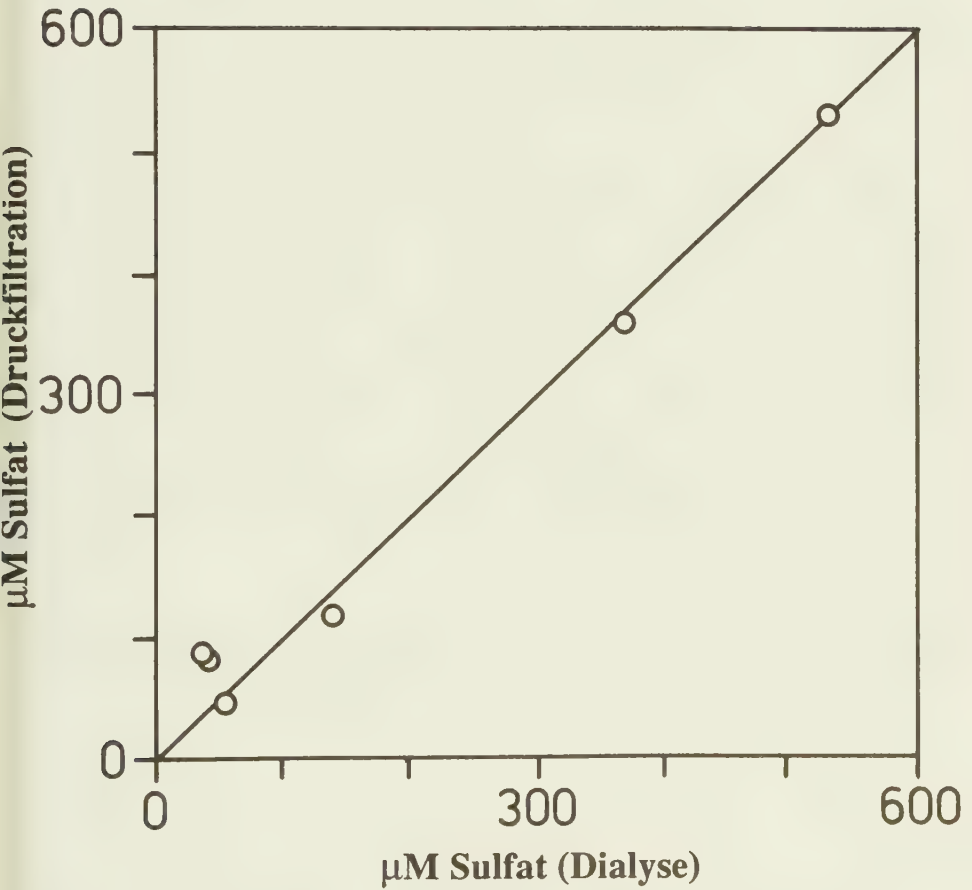


Abb. 27: Korrelation zwischen Dialyse und Druckfiltration von Porenwasser bezüglich Sulfat im Sediment des Genfersees (1.4.86 / 250m). Die Gerade stellt die theoretische Identität der beiden Methoden dar.

Es wird dabei die Vermutung eines Aufschlusses von zellulärem Material und dem nachfolgenden Austreten cytoplasmatischer Substanzen ins Porenwasser erhärtet (PIEMONTESI & BACCINI, pers. Mitteilung). Methanbakterien besitzen die Fähigkeit, Kalium im Zellinnern in grossen Mengen zu akkumulieren, das im Vergleich mit der Konzentration im Porenwasser (ungefähr 30 μM) eine 50000fache Erhöhung aufweisen kann (SCHÖNHEIT et al., 1984). Für Natrium wurde ein ähnliches Phänomen beobachtet (DANIELS et al., 1984). Aus diesem Grund lassen sich die höheren Kalium- und Natriumkonzentrationen durch zelluläre Kontaminationen aus den im Sediment dominierenden Methanbakterien erklären. Der für die Konstruktion der Druckfiltrationspresszylinder verwendete Kunststoff zeigte bei der EDAX-Analyse im Rasterelektronenmikroskop signifikante Mengen Silicium, was die erhöhten Mengen im Porenwasser nach dem Pressvorgang verständlich machte (JAUCH, pers. Mitteilung). Wie schon beim Vergleich zwischen Dialyse und direkter Extraktion von Interstitialwasser wurden erhöhte Acetat- und Propionat-Konzentrationen, aber auch höhere DOC-Gehalte in den durch Dialyse gewonnenen Wasserproben festgestellt. Für alle anderen untersuchten Substanzen gilt die Identität der Messergebnisse aus beiden Methoden (Tab. 13). Die gemessenen Mangan- und Calcium-Gradienten belegen diese Tatsache deutlich (Abb. 29 und 30).

Der Vergleich der drei Methoden (direkte Extraktion, Druckfiltration, Dialyse) ergab eine gute Übereinstimmung und zeigt die **Verlässlichkeit der Gleichgewichtsdiffusionstechnik zur Gewinnung von Porenwasser aus Seesedimenten.**

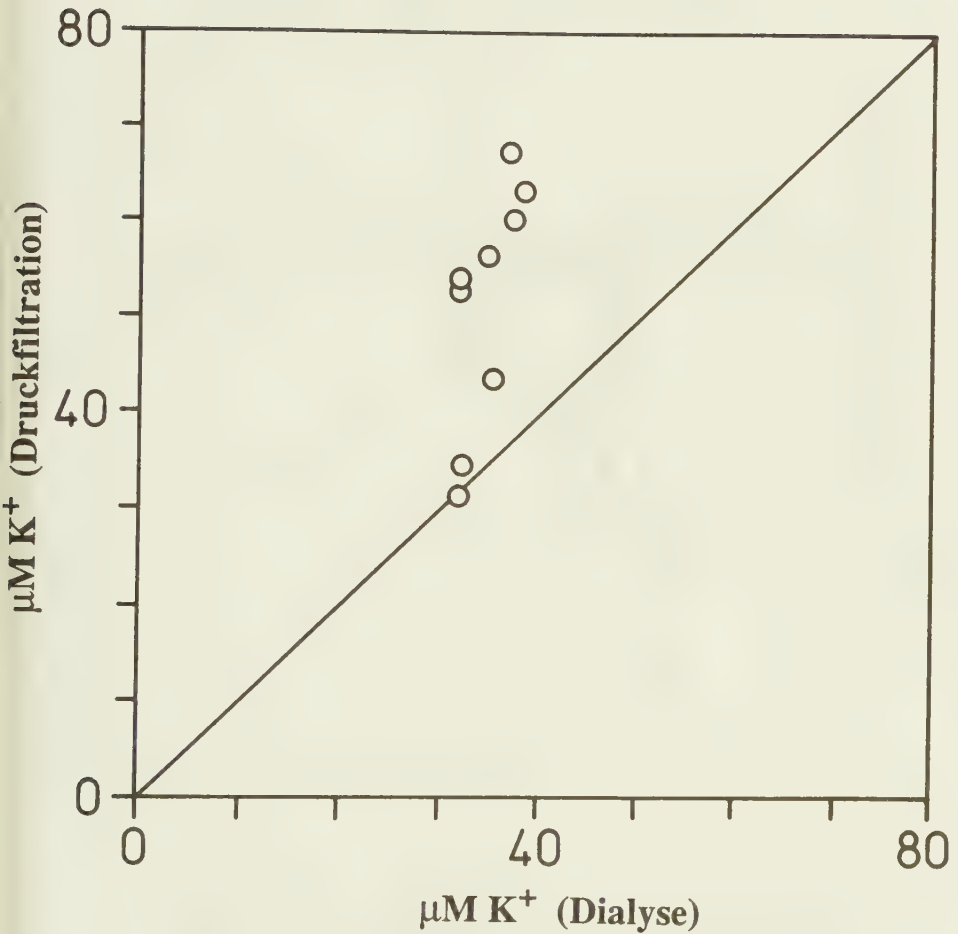


Abb. 28: Korrelation zwischen Dialyse und Druckfiltration von Porenwasser bezüglich Kalium im Sediment des Genfersees (1.4.86 / 250m). Die Gerade stellt die theoretische Identität der beiden Methoden dar.

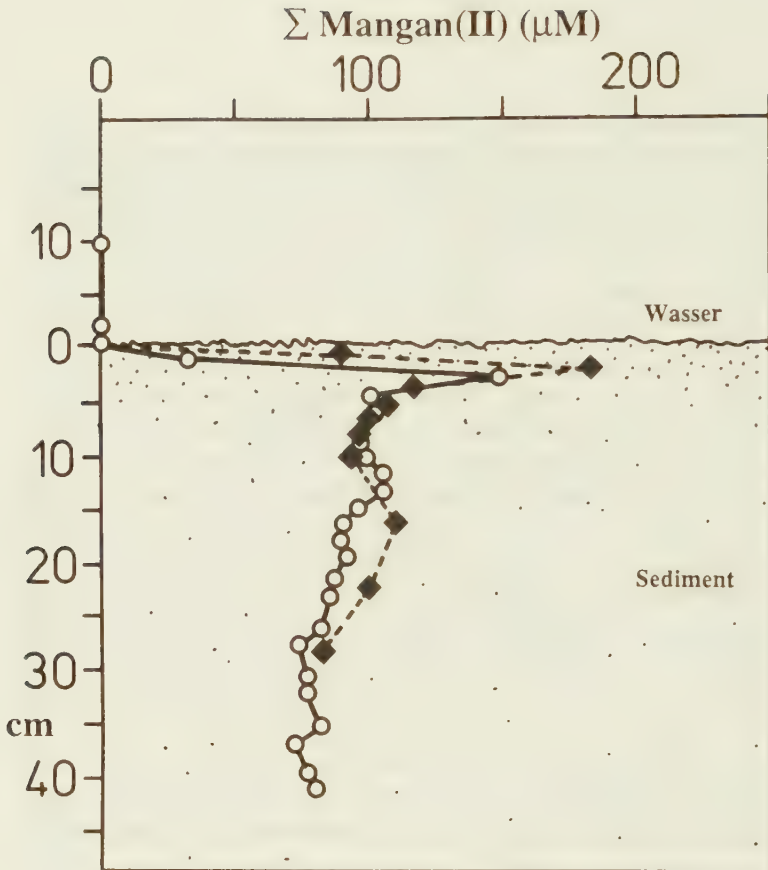


Abb. 29: Vergleich zwischen der Gewinnung von Porenwasser durch Dialyse und Druckfiltration bezüglich Mangan(II) in einem Sedimentkissen des Genfersees (1.4.86 / 250m).

O Dialyse; $\blacklozenge$ Druckfiltration. $\Sigma \text{Mangan} = \text{Mn}^{2+} + \text{Mn(OH)}^+$.

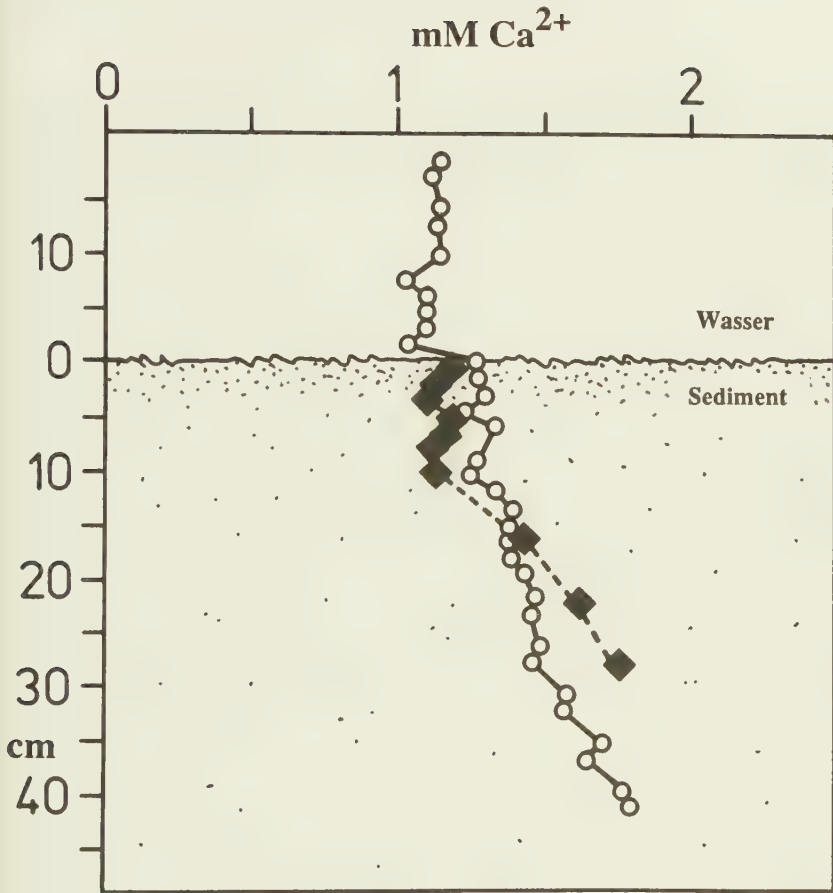


Abb. 30: Vergleich zwischen der Gewinnung von Porenwasser durch Dialyse und Druckfiltration bezüglich Calcium im einem Sedimentkissen des Genfersees 1.4.86 / 250m).

O Dialyse; ◆ Druckfiltration.

Parameter	Übereinstimmung	Bemerkungen
Aluminium	+	
Bor	-	höher beim Squeezen
Calcium	+	
Cadmium	+	
Cobalt	+	
Chrom	+	
Kupfer	+	
Eisen(II)	+	
Quecksilber	+	
Kalium	-	höher beim Squeezen
Lithium	+	
Magnesium	+	
Mangan(II)	+	
Molybdän	+	
Natrium	-	höher beim Squeezen
Nickel	+	
Phosphor	+	
Blei	+	
Silicium	-	höher beim Squeezen
Zinn	+	
Zink	-	höher beim Squeezen
Ammonium	+	
Nitrit	+	
Nitrat	+	
Sulfat	+	
Sulfid	+	
Methan	+	
Acetat	-	höher bei Dialyse
Propionat	-	höher bei Dialyse
DOC	-	höher bei Dialyse
pH	-	höher beim Squeezen
Leitfähigkeit	+	

Tab. 13: Methodischer Vergleich zwischen dem Sammeln von Porenwasser durch Dialyse und durch Druckfiltration ("Squeezen"). + = identische Konzentrationen (innerhalb eines Fehlers von 10%), - = nicht identische Konzentrationen.

Zusammenfassend sollen die **Vorteile** der Gleichgewichtsdialyse zur Gewinnung von Porenwasser den **Nachteilen** gegenübergestellt werden.

Vorteile:

- Schonende Gewinnung von Porenwasser.
- Direktes Sammeln von Interstitialwasser.
- Gewinnung von partikelfreien Wasserproben.
- Nur gelöste diffundierbare Stoffe werden erfasst.
- Feine Auflösung des Tiefenprofils.
- Gleichzeitiges Sammeln von sedimentnahen Wasserproben.
- Minimalisierung von Probenahme- und Probenverarbeitungsartefakten.
- Hervorragend für das Sammeln von gelösten Gasen.
- Apparativ wenig aufwendig.
- Billig.

Nachteile:

- Relativ lange Äquilibrierungszeit.
- Kleine Probenvolumina pro Sedimenthorizont, was mikroanalytische Methoden bedingt.
- Bakterieller Bewuchs der Membranoberfläche möglich.
- Diffusive Verluste und Kontaminationen bei der Bergung (v.a. bei langer Verweilzeit des Porenwassersammlers in der Wassersäule).
- In grossen Wassertiefen mit erhöhtem technischen Aufwand (U-Boot) einsetzbar.

b) Anwendung

Am Beispiel der Bestimmung von **Methan-Tiefenprofilen** aus verschiedenen Sedimenten und Sedimenttypen in Schweizer Seen wird der Einsatz und die Verwendung eines Dialyse-Porenwassersammlers für die Untersuchung von mikrobiellen Prozessen an der Sediment-Wasser-Grenzschicht illustriert. Die Produktion von Methan repräsentiert einen terminalen Prozess des anaeroben mikrobiellen Metabolismus. Methanbildende Mikroorganismen wandeln hauptsächlich Acetat, Kohlendioxid und Wasserstoff zu Methan um. Diese drei Substanzen können neben Formiat und Methanol bei der anaeroben Fermentation von höhermolekularen Verbindungen anfallen, die aus autochthonen bzw. allochthonen Quellen ins Sediment gelangen. Das abgelagerte organische Material wird in mehreren Fermentationsschritten zu Acetat, Formiat, Kohlendioxid und Wasserstoff abgebaut. Das im Seesediment aus diesen Substraten gebildete Methan diffundiert aus dem Produktionshorizont zur Sediment-Wasser-Grenze und verlässt das System einerseits durch Diffusion, andererseits, wenn eine kritische Konzentration erreicht wird und der hydrostatische Druck eine Methansättigung erlaubt, durch Blasenbildung (STRAYER & TIEDJE, 1978). Der physikalische Gasaustausch an der Sediment-Wasser-Übergangszone kann durch die Aktivitäten von benthischen Organismen (v.a. Invertebraten wie z.B. Oligochaeten, Insektenlarven, Crustaceen und Mollusken) beeinflusst werden, was unter dem Begriff "Bioturbation" zusammengefasst wird (PETR, 1977; HAMMOND et al., 1985). Durch die Aktivität des Makrobenthos wird die Stratigraphie des Sediments gestört und der Austritt von Methan und anderen Stoffwechselgasen erleichtert. In den aeroben Schichten der Wassersäule über dem Sediment wird vor allem das gelöste austretende Methan von methano- bzw. methylo-trophen Bakterien assimiliert und zu Kohlendioxid oxidiert, während das in Blasen transportierte Methan zum Teil aus dem Wasserkörper austreten kann und so einen Kohlenstoff- und Energieverlust für das Gesamtökosystem "See" an der Wasser-Luft-Grenzschicht darstellt.

Methangradienten in Oberflächensedimenten von verschiedenen Schweizer Seen zeigen signifikante Unterschiede zwischen den unterschiedlichen See- bzw. Sedimenttypen. Sie unterstreichen die charakteristischen Eigenheiten des betreffenden Gewässers.

In litoralen Sedimenten des Zürichsees wurden zu verschiedenen Jahreszeiten Porenwasserproben gewonnen (Abb. 31). Bei Wintertemperaturen war ein deutlicher Methangradient bis zur Sättigung des Interstitialwassers in einem bestimmten Sedimenthorizont feststellbar (BRANDL, 1982). Bedingt durch die steigenden Temperaturen in wärmeren Jahreszeiten verringerte sich die aktuelle Sättigungskonzentration des Porenwassers für Methan und der Sättigungshorizont stieg zur Sedimentoberfläche auf (Abb. 31). Die Beobachtung von aufstossenden Gasblasen am Probenahmeort bestätigten die gasgesättigten Bedingungen in epilimnischen Sedimenten. Überstieg die Methankonzentration im Porenwasser einen kritischen Wert, kam es zur Bildung von Gasblasen, welche sich, bedingt durch die feinkörnige Struktur der Sedimentmatrix, in Gastaschen ansammelten und in unregelmässigen Zeitabständen an die Oberfläche stiessen. Die Anzahl und Grösse der Blasen ist u.a. abhängig von der Korngrösse, Porosität und Viskosität des Sedimentes (HAMPTON & ANDERSON, 1974). Die Temperatur und der hydrostatische Druck des Wasserkörpers bzw. die durch den hydrostatischen Druck beeinflusste Sättigungskonzentration bestimmen die kritische Konzentration, bei welcher es im Sediment zur Entstehung von Gasblasen kommt. In tiefer gelegenen Sedimenten des Hypolimnions sollte deshalb der Methantransport durch die Sediment-Wasser-Grenze mittels Blasen gegenüber dem diffusiven Methanflux weitgehend in den Hintergrund treten.

Die Methansättigung des Interstitialwassers wird in tief gelegenen Sedimenten des Zürichsees in den obersten 45 cm, die beprobt wurden, nicht erreicht, obwohl die gemessenen Methankonzentrationen über diejenigen in litoralen Sedimentformationen liegen (Abb. 32). Ein Aufsteigen von Gasblasen wurde bei der Probenahme nicht festgestellt. Die jahreszeitabhängigen anoxischen Verhältnisse an der tiefsten Stelle des Zürichsees ermöglichten den Aufbau eines Methangradienten in den sedimentnahen Wasserschichten des Hypolimnions bis einige Zentimeter über die Sedimentoberfläche. Im Baldeggersee z.B. kann dieser methanhaltige Horizont eine Mächtigkeit von bis zu 40 Metern aufweisen (JOLLER, 1985). Deutlich kommt dadurch die Bedeutung bzw. der Einfluss von Sedimenten und der darin ablaufenden biokatalytischen Reaktionsmechanismen auf den Chemismus und die Wasserqualität des Hypolimnions zum Ausdruck.

An der tiefsten Stelle (14 m) des eutrophen Rotsees wurde während der

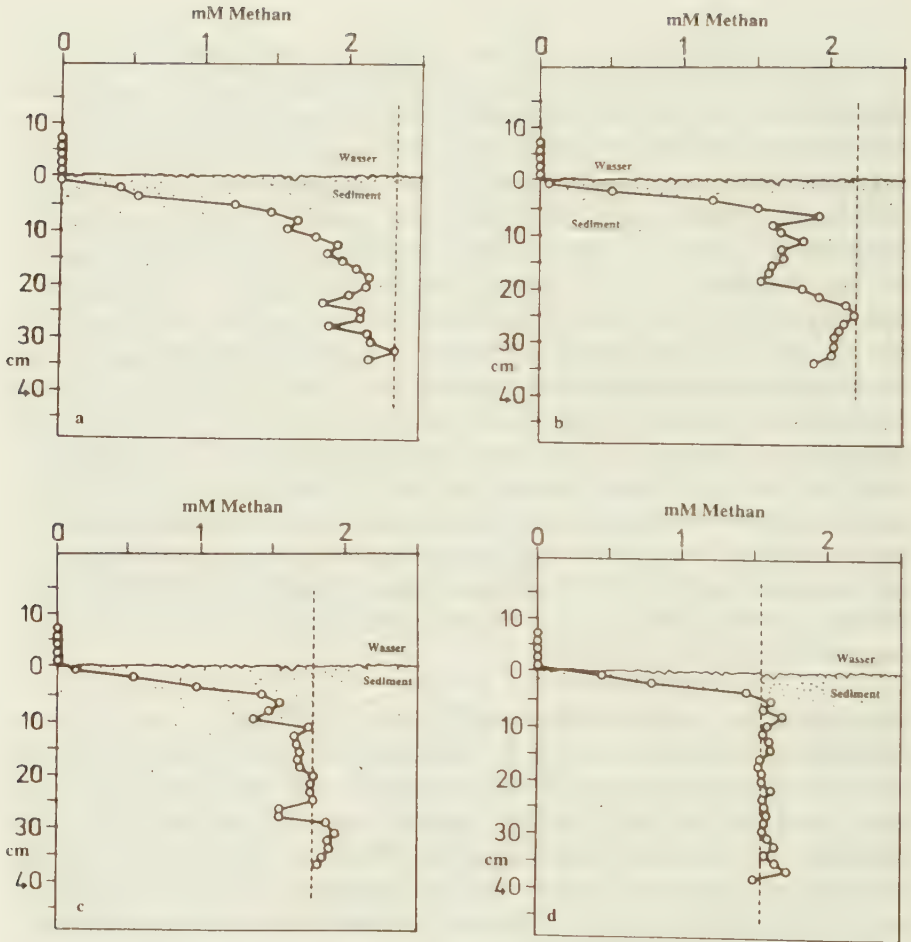


Abb. 31: Konzentrationstiefenprofile von Methan in litoralen Sedimenten (Wassertiefe 0.5m) des Zürichsees zu verschiedenen Jahreszeiten (BRANDL, 1982). Gestrichelte Linie: theoretische (berechnete) Sättigung des Porenwassers mit Methan.

- a) 30.1.81 / 4 °C
- b) 10.3.81 / 6 °C
- c) 29.5.81 / 12 °C
- d) 15.7.81 / 20 °C

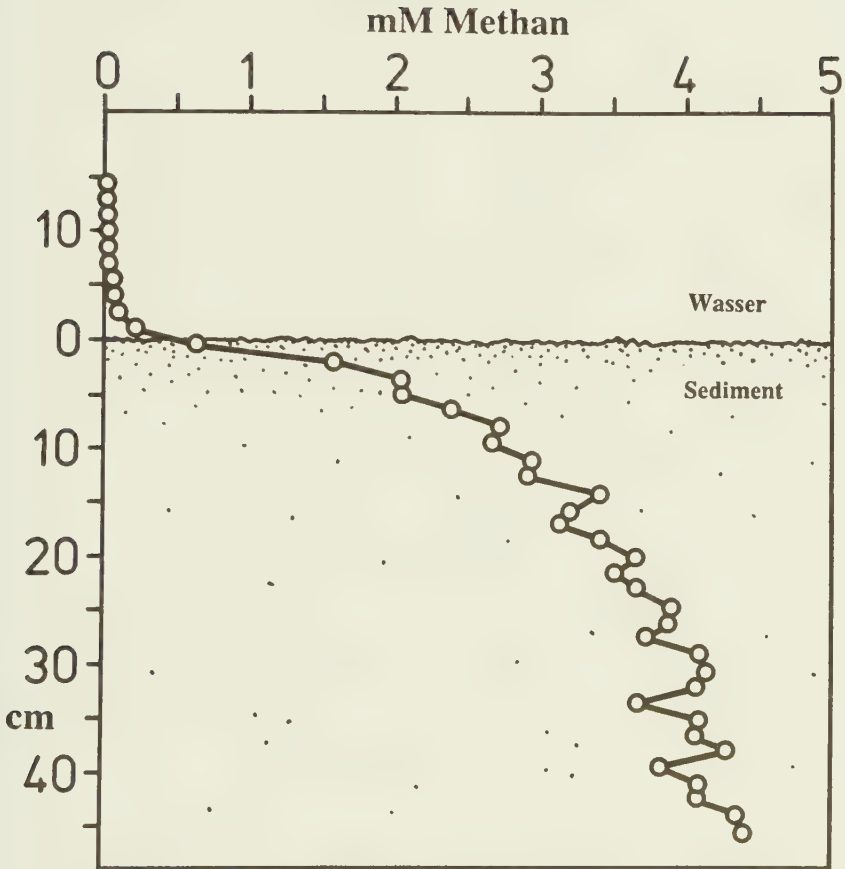


Abb. 32: Konzentrationstiefenprofil von Methan in profundalen Sedimenten des Zürichsees (24.5.84 / 136m). Die theoretische Methansättigung beträgt 31.8 mM.

Herbstanaerobiose des Tiefenwassers der Methangehalt im Sediment-Porenwasser bestimmt (Abb. 33). Es zeigte sich, dass das Interstitialwasser wenige Zentimeter unter der Sedimentoberfläche mit Methan gesättigt war und der Methangradient im Wasserkörper seine Fortsetzung fand, trotz eines markanten Knicks des Kurvenverlaufes an der Sediment-Wasser-Übergangszone. Offensichtlich stellen die Sedimente im Rotsee den Ort der aktiven Methanbildung dar. Das produzierte Methan diffundierte durch die Sediment-Wasser-Grenze und stieg bis in eine Höhe von zehn Metern über die Sedimentoberfläche, wo es von methanotrophen Organismen wie z.B. *Methylomonas methanica* assimiliert und verbraucht wurde (KUHN et al., 1982; unveröffentlicht).

Profundale Sedimente des Genfersees vor St.Gingolph in 180 m Tiefe zeigten im Vergleich zur tiefsten Stelle des Zürichsees höhere Methankonzentrationen (Abb. 34). Die Rhône ist in diesem Bereich des Sees verantwortlich für einen grossen Eintrag an organischem Material, das sich an gewissen Stellen auf der Sedimentoberfläche ansammelt (Baumstämme, Äste, Blätter). Durch die erhöhte Zufuhr von organischem Material, welches in komplexen Abbauschritten mineralisiert wird, kann die Aktivität der methanogenen Bakterien in den Sedimenten des Rhônedeltas gesteigert werden, was zu einem hohen Methangehalt des Interstitialwassers führt. Auch STURM & MATTER (1978) fanden im Einflussgebiet der Aare in Sedimenten des Brienersees in 261 m Tiefe grosse Mengen an Methan, das sich auf Grund der hohen Sedimentationsraten im Deltabereich in Gastaschen ansammelte und den Schluss von gasgesättigten Bedingungen im Interstitialwasser zuliess. Im Genfersee vor St. Gingolph wurde jedoch ein Aufstossen von Blasen bei der Probenahme ebensowenig beobachtet, wie das Vorhandensein von Gastaschen in der Matrix der obersten 40 Zentimeter Sediment.

In allen geschilderten Beispielen konnte der eigentliche Bildungshorizont von Methan und somit die Sedimentzone der grössten methanogenen Aktivität aus dem Kurvenverlauf des Gradienten nicht lokalisiert werden. Nur selten gelang es, durch die Messung von Tiefenprofilen diesen Sedimentabschnitt räumlich einzugrenzen. In **epilimnischen Sedimenten des Soppensees** liess sich jedoch im Herbst (September) eine aktive Methanproduktion in einer Schicht von fünf bis zehn Zentimeter unter der Sedimentoberfläche verfolgen (Abb. 35). In dieser produktiven Schicht war das Porenwasser mit Methan gesättigt, was zur Bildung von Gasblasen führte.

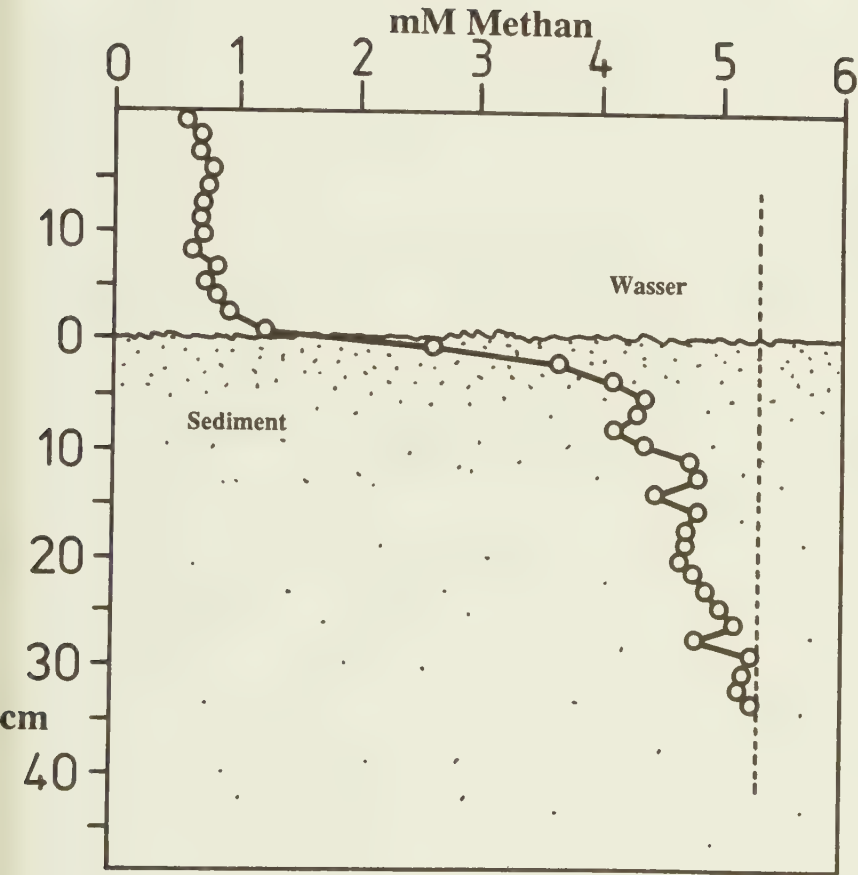


Abb. 33: Konzentrationstiefenprofil von Methan im Sediment des Rotsees (2.10.82 / 14m). Gestrichelte Linie: theoretische (berechnete) Sättigung des Porenwassers mit Methan.

mM Methan

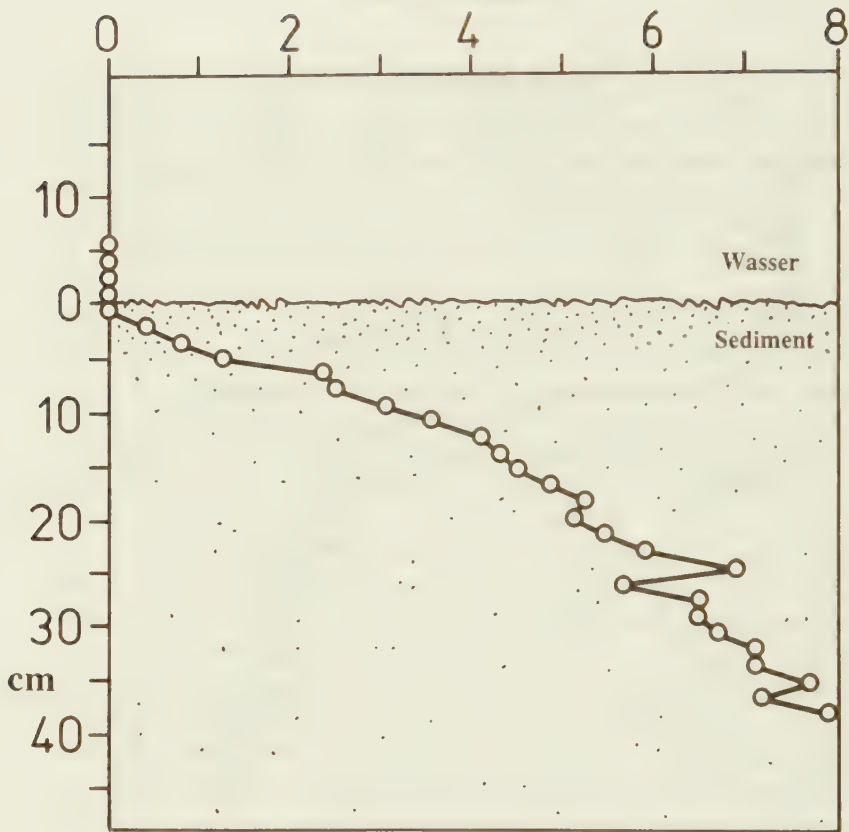


Abb. 34: Konzentrationsprofil von Methan in profundalen Sedimenten des Genfersees (15.3.82 / 180m). Die theoretische Methansättigung beträgt 39.8 mM.

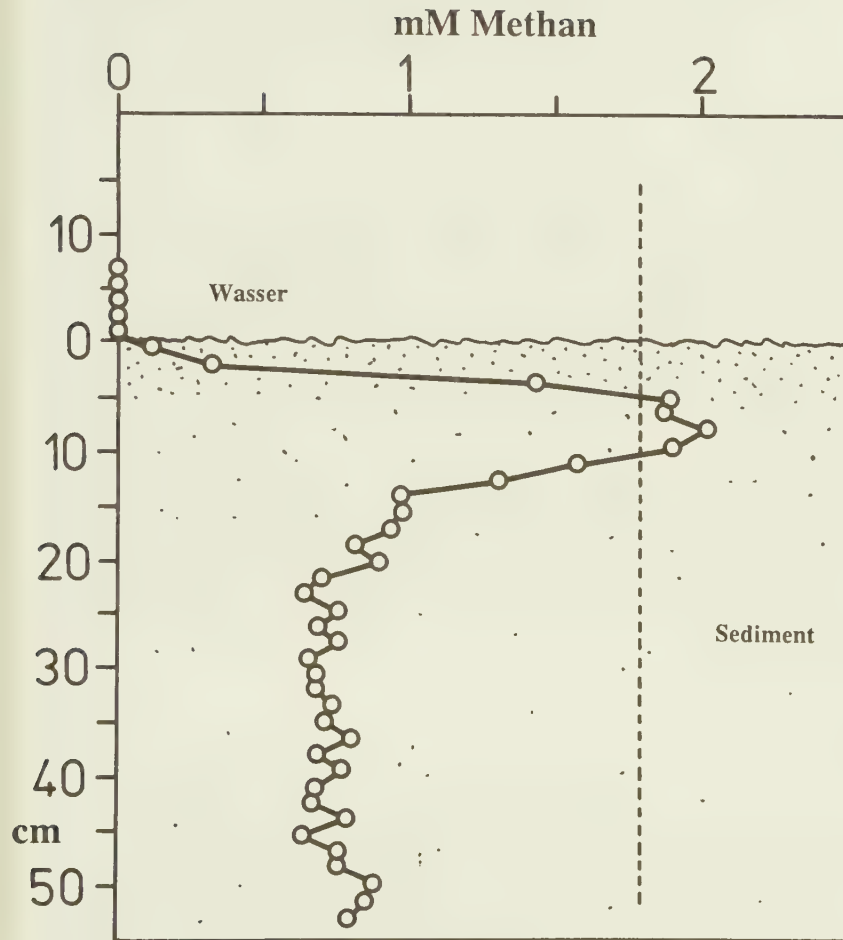


Abb. 35: Konzentrationstiefenprofil von Methan in litoralen Sedimenten des Soppensees (22.9.82 / 1.5m). Gestrichelte Linie: theoretische (berechnete) Sättigung des Porenwassers mit Methan.

TEIL 5: DIE SEQUENZ REDOXAKTIVER ELEKTRONENAKZEPTOREN ALS AUSDRUCK UNTERSCHIEDLICHER MIKROBIELLER AKTIVITÄTEN IN VERSCHIEDENEN SEDIMENTHORIZONTEN

Zusammenfassung

Die einzelnen Schritte der anaeroben Abbaufolge von organischem Material reflektieren den für jede Sedimentformation typischen bakteriellen Metabolismus. Oxidationsmittel-limitierte Bedingungen implizieren die Bildung von Stoffgradienten. Die mikrobielle Stratifizierung von Oberflächensedimenten stellt durch die Überschneidung von Konzentrationstiefenprofilen bzw. Aktivitätshorizonten ein komplexes inhomogenes System dar. Aufgrund von Nitrat-, Mangan(II)-, Eisen(II)-, Sulfat-, Methan-, Acetat- und Propionat-Tiefenprofilen wird die räumliche Ausprägung der Sequenz redoxaktiver Substanzen dargestellt. Beispiele aus dem Zürichsee, Genfersee und Cadagnosee erläutern vergleichend die Reaktionsabfolge mikrobieller Mineralisationsprozesse und belegen gleichzeitig die Limitierung an verfügbaren Elektronenakzeptoren. Durch den unvollständigen Abbau von organischem Material und die damit verbundene Einbettung und Konservierung von Kohlenstoffverbindungen stellen lakustrische Sedimente Modellsysteme für die Untersuchung von initialen Vorgängen der Diagenese von Erdgas- und Erdöllagerstätten dar.

Einleitung

Das chemische Milieu an der Sediment-Wasser-Übergangszone wird geprägt durch eine Anzahl vertikaler Konzentrationsgradienten (STAUB, 1981), welche die Vielfalt der mikrobiellen Reaktionsmechanismen und das breite Spektrum bakterieller Aktivitäten in den verschiedenen Sedimenthorizonten widerspiegeln. Physiologische und biochemische Charakteristiken einzelner Mikroorganismengruppen bestimmen den Kurvenverlauf jedes Elektronenakzeptor-Tiefenprofils (z.B. Nitrat, Sulfat). Analog zum Verbrauch von bestimmten Oxidationsmitteln akkumulieren sich in den Oberflächensedimenten bakterielle Stoffwechselprodukte (z.B. Acetat, Methan), die auf die Aktivitätshorizonte und Intensitäten einzelner, mikrobiell katalysierter Abbaureaktionen schliessen lassen.

Allerdings sind die Gradienten bereits Ausdruck der Überlagerung von Horizonten mit mikrobieller Bildung bzw. Verbrauch und physikalischer Diffusion.

Bakterielle Aktivitäten in Seesedimenten sind limitiert durch die Verfügbarkeit von Oxidationsmitteln (Elektronenakzeptoren). Im Gegensatz zu marinen Systemen, wo Sauerstoff und Sulfat dominierende Oxidationsmittel sind, übernimmt in den meisten eutrophen Seen nicht eine einzelne Komponente die Funktion des Elektronenakzeptors, sondern organisches Material wird in einer Serie von Abbaureaktionen, gekoppelt mit mehreren Elektronenakzeptoren, mineralisiert (FENCHEL & BLACKBURN, 1979). Es kommt zur Ausbildung einer wie in Teil 1 beschriebenen **Sequenz redoxaktiver Elektronenakzeptoren (Redoxsequenz)** (Tab. 1). Als Folge davon findet man in Süßwassersedimenten normalerweise Mikrobenpopulationen aus einem breiten Spektrum von taxonomischen Gruppen mit vielfältigen katalytischen Fähigkeiten. Mit der Bestimmung einiger für Redoxprozesse relevanter und charakteristischer Parameter im Porenwasser soll die Existenz und die Ausprägung der Sequenz von Redoxvorgängen demonstriert und diskutiert werden. Die Ausprägung der mikrobiellen Vertikalstrukturierung von Oberflächensedimenten ist für die Kontrolle der chemischen und physikalischen Bedingungen im sedimentnahen Hypolimnion von entscheidender Bedeutung.

Methoden

Für die analytischen Bestimmungen der einzelnen Porenwasserkomponenten wurden die in Teil 3 beschriebenen Materialien und Methoden verwendet.

Resultate und Diskussion

Für die Charakterisierung der anaeroben mikrobiellen Prozesse in Oberflächensedimenten und die Beschreibung der bakteriellen Reaktionsfolge bei der anaeroben Biomassemineralisierung wurden die in Tabelle 14 dargestellten Parameter bestimmt.

Reaktion	gemessener Parameter
Denitrifikation	NO_3^-
Manganreduktion	$\Sigma \text{ Mangan(II)}$
Eisenreduktion	$\Sigma \text{ Eisen(II)}$
Sulfatreduktion	SO_4^{2-} , $\Sigma \text{ Sulfid}$
Methanbildung	CH_4
Fermentation	Acetat, Propionat

Tab. 14: Gemessene Parameter zur Bestimmung der Sequenz redoxaktiver Substanzen für die biologische Oxidation von organischem Material.

$$\Sigma \text{ Mangan} = \text{Mn}^{2+} + \text{Mn(OH)}^+, \quad \Sigma \text{ Eisen} = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe(OH)}^+,$$

$$\Sigma \text{ Sulfid} = \text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-}.$$

Deutlich lassen sich in den Oberflächensedimenten des Zürichsees charakteristische Stoffgradienten bestimmen (Abb. 36). Sie werden als **c/z-Profil** beschrieben, wobei c die Konzentration einer Substanz und z die Tiefe im Sediment darstellen. Der Aktivitätshorizont der Nitratreduzenten ist gerade unter der Sedimentoberfläche lokalisiert und reicht bis in eine Tiefe von 1 bis 2 Zentimetern. In dieser Sedimentschicht geht die Nitratkonzentration, bedingt durch Denitrifikation, auf Null zurück. Der Verbrauch von Sulfat erstreckt sich über eine 5 bis 10 Zentimeter mächtige Sedimentschicht. Die bakterielle Sulfatreduktion verringert die Menge an Sulfat bis auf eine Hintergrundkonzentration. Freies Sulfid kann im Porenwasser nicht festgestellt werden. Unter dem Horizont der Sulfatreduzenten entfalten methanogene Bakterien ihre Aktivität, was im Anstieg der interstitiellen Methankonzentration deutlich zum Ausdruck kommt. Aus dem Kurvenverlauf ist es möglich, eine räumliche Abgrenzung der

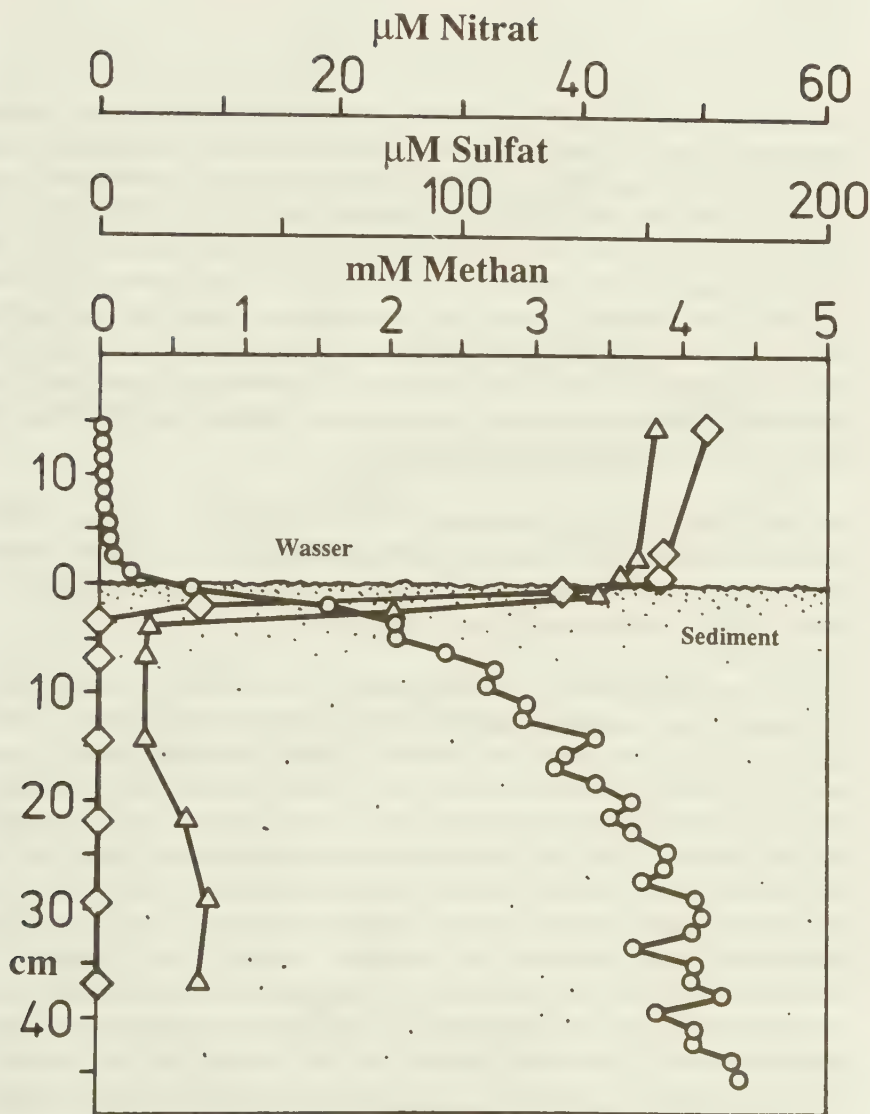


Abb. 36: Konzentrationstiefenprofile von Nitrat, Sulfat und Methan in profundalen Sedimenten des Zürichsees (24.5.84 / 136m).

◇ Nitrat, Δ Sulfat, O Methan.

Methanogenese im Sediment vorzunehmen. Es fällt jedoch die räumliche Trennung zwischen der Zone der Sulfatreduktion und den Sedimentschichten der Methanproduktion auf, wie sie schon aus marinen Systemen (z.B. GUNNARSON & RÖNNOW, 1982; CRILL & MARTENS, 1983) und aus Süßwassersystemen (z.B. WINFREY & ZEIKUS, 1977; LOVLEY & KLUG, 1986) bekannt ist. Aufgrund der gemessenen Konzentrationstiefenprofile von Sulfat und Methan lässt sich die Separierung der beiden Aktivitätshorizonte deutlich belegen. Der aus thermodynamischen Gründen postulierte teilweise Ausschluss der beiden Prozesse bzw. die Konkurrenz der Organismengruppen wird somit untermauert. Durch die Überlappung der Gradienten wird aber eine gewisse Koexistenz von Sulfatreduzenten und Methanogenen im gleichen Sedimenthorizont nicht ganz ausgeschlossen (OREMLAND et al., 1982).

Eine räumliche Separierung in verschiedene Aktivitätshorizonte kann auch zwischen Denitrifizierern und Sulfatreduzenten beobachtet werden (Abb. 37). Die Daten bestätigen die aus dem formalen Konzept der Thermodynamik stammende Hypothese über die Reaktionsabfolge der anaeroben Biomassemineralisierung.

Wie zwischen Sulfatreduktion und Methanogenese ist auch zwischen der Mangan- und Eisenreduktion eine signifikante räumliche Separierung festzustellen (Abb. 38). Wie aus der formalen Zusammenstellung der verschiedenen grossen Energieausbeuten in Tabelle 1 hervorgeht, liefert die Reduktion von Mangan(IV) im Vergleich zur Eisen(III)-Reduktion höhere thermodynamische Energieerträge. Rein formal sollte dadurch die Zone der Mn^{2+} -Produktion über dem Fe^{2+} -Bildungshorizont zu liegen kommen. Abb. 38 bestätigt diese Hypothese: 2 - 5 Zentimeter unter der Sedimentoberfläche ist ein Maximum in der Mn^{2+} -Konzentration messbar und der Horizont der grössten Aktivität mangan-reduzierender Mikroorganismen ist dadurch erfassbar. Die Abnahme der Mangankonzentration mit zunehmender Tiefe lässt den Schluss einer autigenen Bildung von Manganmineralien (z.B. Rhodochrosit) zu. Im Gegensatz zum Mangan, wo sich ein mikrobieller Reduktionshorizont eingrenzen lässt, zeigt Eisen(II) mit zunehmender Tiefe im Sediment höhere Konzentrationen, was eine genaue Lokalisation der Eisenreduktion verunmöglicht.

Sauerstoffgradienten in eutrophen Sedimenten sind steil und bei Abwesenheit von mechanischen und biologischen Störungen limitiert auf die obersten Millimeter

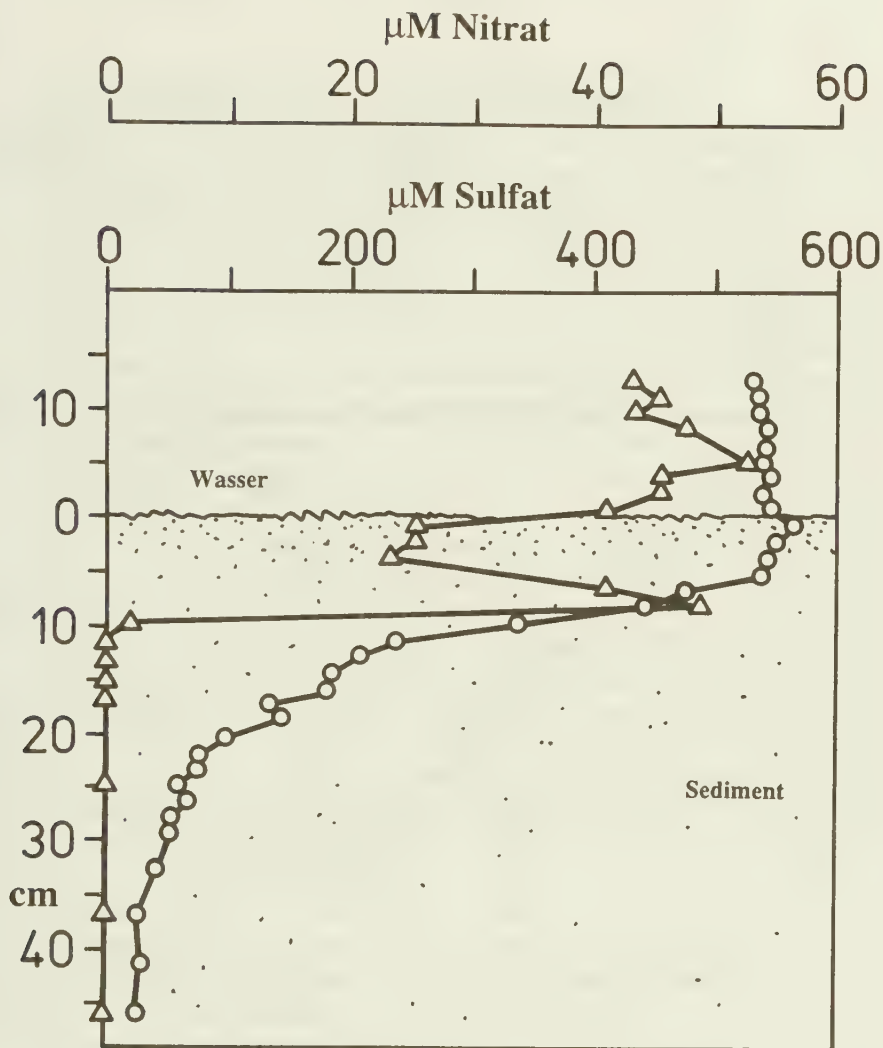


Abb. 37: Konzentrationstiefenprofile von Nitrat und Sulfat im Sediment des Genfersees (Graben) (5.7.83 / 250m).

Δ Nitrat, O Sulfat.

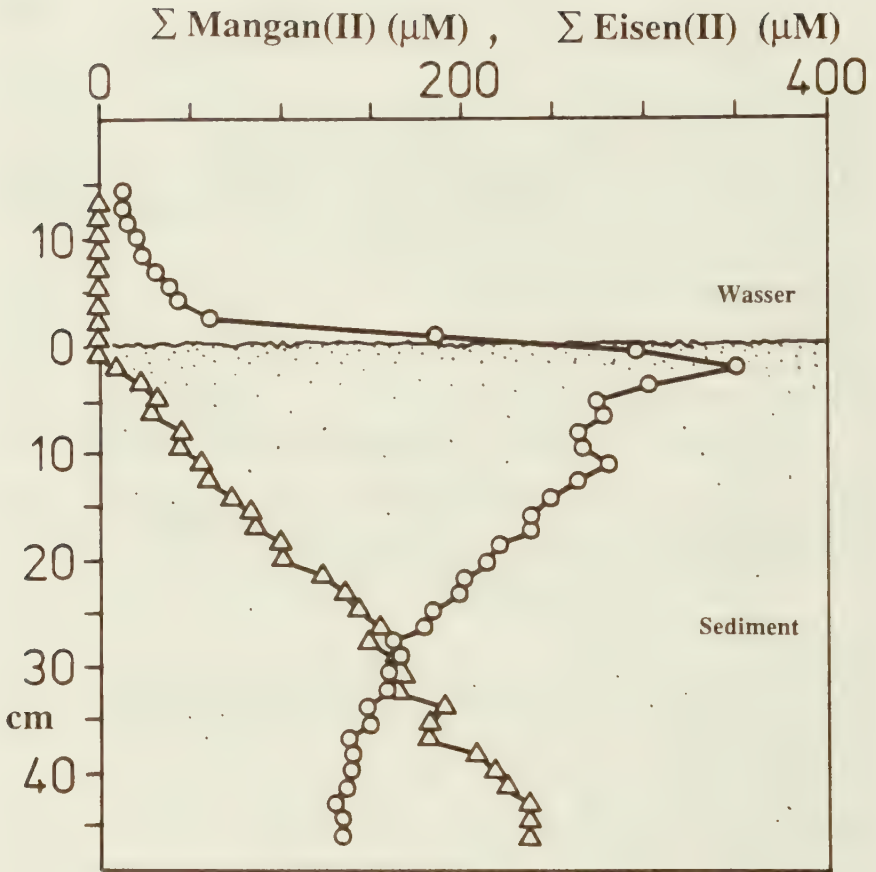


Abb. 38: Konzentrationstiefenprofile von Mangan(II) und Eisen(II) in profundalen Sedimenten des Zürichsees (24.5.84 / 136m).

Δ Eisen(II), O Mangan(II).

$\Sigma \text{Mangan} = \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}(\text{OH})^+$, $\Sigma \text{Eisen} = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}(\text{OH})^+$.

(JÖRGENSEN & REVSBECH, 1985). Trotz der grösseren Löslichkeit durch erhöhte Drucke und tiefe Temperaturen ist in eutrophen Seen selten genug Sauerstoff vorhanden, um eine vollständige Oxidation der sedimentierten Biomasse an der Sediment-Wasser-Grenze zu garantieren. Viele isolierte Organismen aus dieser Schicht sind fakultative Anaerobier mit der Fähigkeit, ihren Stoffwechsel auf fermentative oder denitrifizierende Prozesse umzustellen, sobald der Grossteil des Sauerstoffs verbraucht ist (RÜETSCHI, 1985). Nach der Zehrung von Nitrat übernehmen Komponenten wie Mangan(IV), Eisen(III) oder Sulfat die Rolle des terminalen Elektronenakzeptors bei der anaeroben Oxidation von organischem Material. Der Verbrauch von Elektronenakzeptoren durch die Mikroorganismen hat chemische Gradienten im Sediment zur Folge. Diese werden durch thermodynamische Gesetze und physiologische Möglichkeiten der Bakterien bestimmt. Oxidationsprozesse und die Stratifikation von Organismenpopulationen werden schlussendlich durch Diffusion reguliert, deren Grösse durch das Ungleichgewicht der Raten von Zufuhr und Verbrauch eines Oxidationsmittels und der damit verbundenen Ausprägung eines Konzentrationstiefenprofils beeinflusst wird. Dies führt zu einem "Gradienten-Ökosystem" an der Sediment-Wasser-Grenzschicht (MACFARLANE et al., 1984; WIMPENNY et al., 1984). Dabei soll zugleich betont werden, dass die Sequenz redoxaktiver Oxidationsmittel nicht stabil ist, sondern in Abhängigkeit von der Zufuhr von Elektronenakzeptoren variiert. In sauerstoffreichen epilimnischen Schichten eines Gewässers sind im Sediment die einzelnen Redoxreaktionen bedingt durch den hohen Sauerstoffeintrag in tiefer gelegenen Horizonten anzutreffen (JONES, 1980). Unverändert bleibt jedoch die sich formal aus thermodynamischen Gesetzen abgeleitete Reihenfolge der einzelnen Reaktionsschritte.

Ist Sulfat in limnischen Systemen ein dominierendes Oxidationsmittel (wie z.B. im Cadagnosee), kann die beobachtete Ausprägung der Sequenz von Redoxprozessen einige charakteristische Besonderheiten aufweisen und Abweichungen von derjenigen in sulfatlimitierten Seesedimenten zeigen:

- Trotz der Dominanz des Schwefels bzw. der grossen Aktivität von sulfatreduzierenden Bakterien wies das Porenwasser relativ hohe Methankonzentrationen auf (Abb. 39). Dies deutet auf die in Teil 1 beschriebene Koexistenz von Sulfatreduzenten und Methanogenen hin und/oder auf die Diffusion von Methan aus tieferen Sedimentschichten durch den Horizont der Sulfatreduktion.

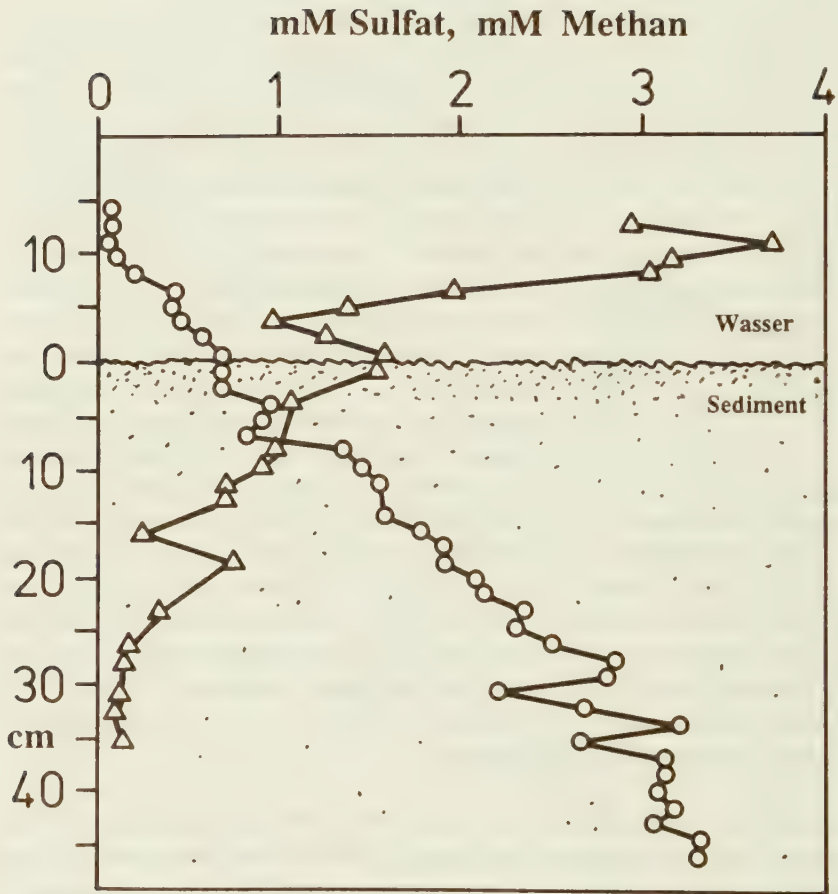


Abb. 39: Konzentrationstiefenprofile von Sulfat und Methan im Sediment des Cadagnosees (42.7.84 / 21m). Δ Sulfat, O Methan.

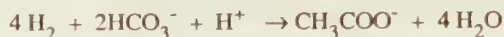
- Weder in Sedimenten, die ans Mixolimnion grenzen, noch in solchen unter dem Monimolimnion, war im Interstitialwasser der obersten Sedimentschichten Nitrat feststellbar.
- Der Gehalt an Mangan und Eisen im Porenwasser war mit unserer Analytik nicht mehr feststellbar (< 0.2 mg/l). Durch Anwendung der flammenlosen Graphitrohr-AAS liesse sich die Empfindlichkeit der Methode steigern. Durch die hohen Sulfidkonzentrationen im Interstitialwasser kann es zur Ausfällung von Metallsulfiden gekommen sein.

Gradienten von Elektronenakzeptoren in Oberflächensedimenten werden durch eine Oxidationsmittel-Limitierung für den anaeroben Abbau von organischem Material impliziert. Alle erwähnten Beispiele zeigen eine **räumliche Überlappung** der einzelnen Konzentrationstiefenprofile, was auch ein Überschneiden der Aktivitätshorizonte vermuten lässt. Ausserdem bewirken diffusive Transportprozesse im Porenwasser eine Verteilung der einzelnen chemischen Komponenten. **Die räumliche Vertikalstruktur bzw. die mikrobielle Stratifizierung von Oberflächensedimenten stellt ein komplexes inhomogenes System dar.** Wenn zusätzlich noch die Existenz von sogenannten **Mikro-Nischen** postuliert wird, ist die Möglichkeit gegeben, dass gewisse Reaktionen in einem bestimmten, für den betreffenden Prozess untypischen Milieu ablaufen können, was die Komplexität der Schichtung erhöht (FENCHEL & BLACKBURN, 1979). So setzt z.B. die Methanproduktion in oxischen Umgebungen die Existenz von anoxischen Mikro-Habitaten voraus. "Feecal pellets", suspendierte Sedimentpartikel und Sedimentaggregate (GLOGGER, 1984) oder der Darmtrakt von Fischen können solche anoxische Mikro-Nischen in natürlichen Systemen darstellen (OREMLAND, 1979; RUDD & TAYLOR, 1980; BRANDL et al., 1980).

Das einzige Oxidationsmittel, das im Überschuss vorliegt, ist Kohlendioxid, welches durch Reduktion Teil eines organischen Moleküls werden kann. Die zu einer heterotrophen CO_2 -Fixierung fähigen Mikroorganismen erhöhen den Gehalt an organischen Verbindungen. Im Seesediment sind vor allem zwei Gruppen von Bakterien sind in solche Prozesse involviert: **Methanogene** und **Acetogene**. Hydrogenotrophe methanbildende Bakterien reduzieren Kohlendioxid mit dem aus fermentativen Reaktionen stammenden Wasserstoff zu Methan.



Hydrogenotrophe Acetogene (z.B. *Acetobacterium* sp.) produzieren Acetat gemäss:



Eine weitere Gruppe von Acetogenen, die noch nicht gut charakterisiert ist, besitzt die Fähigkeit einer Kopplung der heterotrophen CO_2 -Fixierung mit der Oxidation einiger im Sediment anfallender Fermentationsprodukte (J.P. KAISER, persönliche Mitteilung). Bekannt sind



Diese Prozesse führen zur Bildung von Acetat, einem Substrat für die Gruppe der acetotrophen Methanogenen, die aus Süsswasser-Systemen häufig angereichert und isoliert werden können (MAH et al., 1978; ZEHNDER et al., 1980). Der terminale Prozess in oxidationsmittel-limitierten Sedimenten ist die Methanogenese. Acetat ist dabei das quantitativ bedeutendste Substrat für die Bildung von Methan. Es akkumuliert zusammen mit Propionat vorübergehend in vielen Sedimenten, was auf ein Ungleichgewicht zwischen Produktion und Verbrauch hindeutet (Abb. 40 und 41). Der grösste Teil des Acetats stammt vermutlich aus fermentativen Reaktionen (KING & KLUG, 1982), aus der unvollständigen Oxidation von organischen Substraten durch sulfatreduzierende Bakterien (WIDDEL, 1980) und aus der autotrophen Acetogenese unter Verwendung von Wasserstoff oder eines oxidierbaren Fermentationsproduktes als Reduktionsmittel. Diese letzte Organismengruppe ist bisher noch schlecht charakterisiert und ihr quantitativer Anteil am sedimentären Acetat-Pool ist unbekannt. Eine Vielzahl von Stoffwechselwegen führt zu einer Acetatbildung.

- aus gerad- und ungeradzahligten Fettsäuren durch z.B. *Desulfovibrio* sp. aufgrund einer unvollständigen Oxidation (WIDDEL, 1980).
- aus verschiedenen Zuckern durch *Streptococcus* sp. und *Bacteroides* sp. aufgrund von fermentativen Prozessen (LAANBROEK et al., 1985).
- autotroph durch *Acetobacterium woodii*, *A. wieringae* und *Clostridium aceticum* (BRAUN et al., 1981; BRAUN & GOTTSCHALK, 1982).

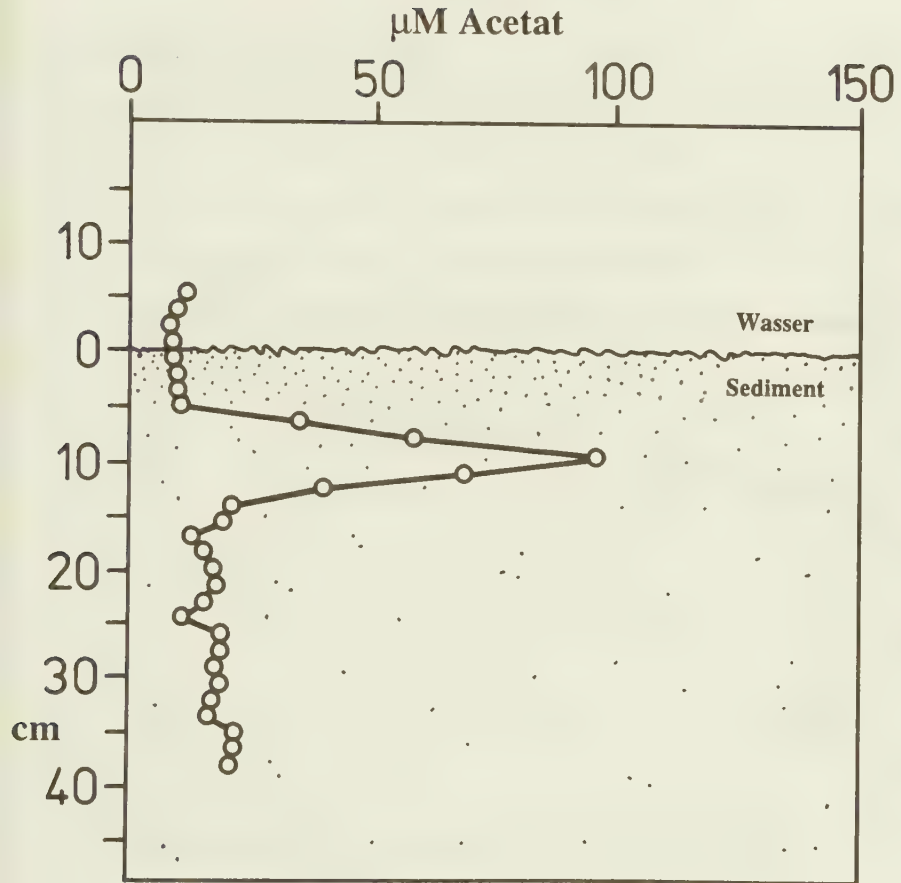


Abb. 40: Konzentrationstiefenprofil von Acetat im Sediment des Genfersees (15.3.82 / 170m).

μM Propionat

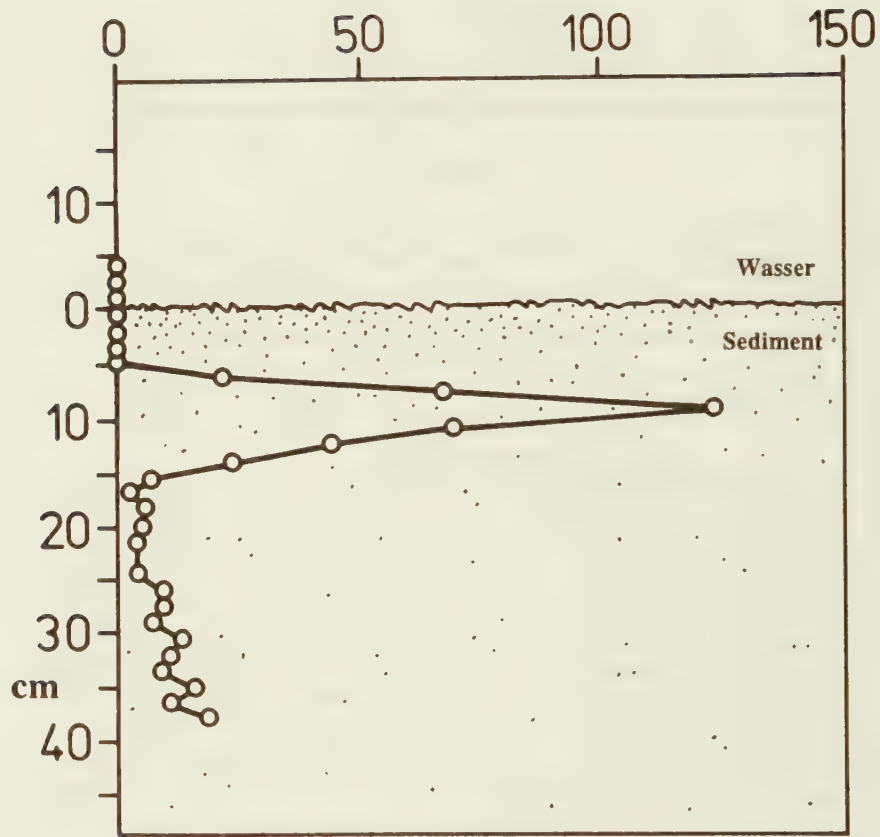


Abb. 41: Konzentrationstiefenprofil von Propionat im Sediment des Genfersees (15.3.83 / 170m).

- aus Äthanol durch *Acetobacterium carbonolicum* (EICHLER & SCHINK, 1984).
- aus Gallussäure durch *Pelobacter acidigallici* (SCHINK & PFENNIG, 1982a).
- aus Pectin durch *Clostridium* sp. (SCHINK & ZEIKUS, 1982).
- aus Glycerin und Diolen durch Neuisolate von OPPENBERG (pers. Mitteilung).
- aus Cellulose durch *Clostridium* sp. (LESCHINE & CANALE-PAROLA, 1983).
- aus Methanol durch heterotrophe CO₂-Fixierung eines Sulfatreduzenten bei Sulfatlimitierung (KAISER & HANSELMANN, pers. Mitteilung)
- aus Methanol durch *Clostridium* sp. (ADAMSE & VELZEBOER, 1982).
- aus Äthanol durch *Clostridium aceticum* (BRAUN et al., 1981).
- aus Fettsäuren durch *Clostridium bryantii* (STIEB & SCHINK, 1985).
- aus verschiedenen Substraten wie 3-Hydroxybutyrat, Crotonat, Citrat oder Glucose durch *Ilyobacter polytropus* (STIEB & SCHINK, 1984).
- aus Glutamat durch *Acidaminobacter hydrogenoformans* (STAMS & HANSEN, 1984).

Neben dem Verbrauch durch phototrophe Organismen sind heute drei Möglichkeiten eines **Verbrauchs von Acetat** bekannt:

- durch einige Sulfatreduzenten unter Verwendung von Sulfat, Sulfid oder Thiosulfat als Oxidationsmittel (WIDDEL & PFENNIG, 1977; WIDDEL, 1980).
- durch einige schwefelreduzierende Bakterien (PFENNIG & BIEBL, 1976).
- durch einige methanogene Mikroorganismen (MAH et al., 1978; ZEHNDER et al., 1980).

Acetotrophe Methanogenese ist der dominante Prozess in den meisten Seesedimenten. Trotz der möglichen Anreicherung und Isolation von sulfat- bzw. schwefelreduzierenden Bakterien aus limnischen Sedimenten ist der prozentuale Anteil am Abbau von Acetat noch nicht erfassbar. Er dürfte eher unbedeutend sein.

Propionat kann auf mehreren metabolischen Wegen gebildet werden:

- aus unverzweigten, ungeradzahligen Fettsäuren durch Sulfatreduzenten aufgrund einer unvollständigen Oxidation (WIDDEL, 1980).
- aus Valeriat durch *Desulfotomaculum acetoxidans* (WIDDEL & PFENNIG, 1977).
- aus Succinat durch *Propionigenium modestum*, welches auch eine ganze Reihe anderer Substrate zu Propionat abbaut (SCHINK & PFENNIG, 1982b).
- aus Äthanol durch *Desulfobulbus propionicus* in Abwesenheit von Sulfat (LAANBROEK et al., 1982).
- aus Äthanol durch *Pelobacter propionicus* (SCHINK, 1985).
- aus Diolen (OPPENBERG, pers. Mitteilung).
- aus ungeradzahligen Fettsäuren durch *Clostridium bryantii* (STIEB & SCHINK, 1985).
- aus Fumarat durch *Ilyobacter polytropus* (STIEB & SCHINK, 1984).
- aus Glutamat durch *Acidaminobacter hydrogenoformans* (STAMS & HANSEN, 1984).

Es gibt wenige bekannte Mechanismen für den oxidativen Abbau von Propionat durch nicht-phototrophe Anaerobier:

- durch sulfatreduzierende Bakterien aufgrund einer vollständigen Oxidation zu CO_2 oder einem unvollständigen Abbau zu Acetat und CO_2 (WIDDEL, 1980).
- durch *Desulfobulbus propionicus* unter denitrifizierenden Bedingungen (LAANBROEK et al., 1982).
- unter fermentativen Bedingungen durch *Synthrophobacter wolinii* bei Kopplung mit einem wasserstoffverbrauchenden Organismus (BOONE & BRYANT, 1980).

Kein bekannter Methanogener zeigt eine direkte dissimilative Metabolisierung von

Propionat zu Methan. Seit kurzem ist bekannt, dass gewisse Methanogene 2-Propanol zu Aceton oxidieren und den freiwerdenden Wasserstoff für die Methanbildung aus Kohlendioxid verwenden (WIDDEL, 1986). In Analogie wird Äthanol in Acetat umgewandelt. Theoretisch könnte ein Methanbildner Propionat ohne syntrophe Kopplung als Wasserstoffdonor verwerten, wenn er eine Propionat-Decarboxylase besitzt und die freiwerdenden Reduktionsäquivalente auf Kohlendioxid übertragen kann. Ein Organismus mit diesen Stoffwechselfähigkeiten wurde aber bis heute noch nicht gefunden.

Die Voraussetzung eines Ablaufs aller Produktions- und Verbrauchsreaktionen unter *in situ* Bedingungen in profundalen Sedimenten ist jedoch ihre Expression bei tiefen Temperaturen, wobei die Existenz von **psychrotrophen oder psychrophilen Organismen** postuliert werden muss (MORITA, 1975; BAROSS & MORITA, 1978). Unter Berücksichtigung, dass 14% der Erdoberfläche von polaren Regionen und 71% von Ozeanen bedeckt sind, stellen die Weltmeere einen volumenmässigen Anteil von 90% der Erdoberfläche dar, die kälter sind als 5 °C. Sie sind somit potentielle Habitate für psychrotrophe und psychrophile Bakterienpopulationen (MORITA, 1975). Nur wenige Arbeiten belegen die Präsenz von psychrotrophen bzw. psychrophilen Mikroorganismen in Seesedimenten. Aus anaeroben Sedimenten in der Antarktis wurde von BARGHOORN & NICHOLS (1961) ein *Desulfovibrio* isoliert, der psychrotrophe Charakteristiken aufweist. BENOIT & HALL (1970) beschrieben die Existenz von Sulfatreduzenten in einigen antarktischen Teichen. Die Expression der Methanogenese bei tiefen Temperaturen (5 °C) wurde von ZEIKUS & WINFREY (1977) belegt und liess den Schluss auf die Präsenz von psychrotrophen Methanogenen zu. GUNNARSON & RÖNNOW (1982) beobachteten eine aktive Methanproduktion bei 2 °C in marinen Sedimenten. Die Existenz von obligat psychrophilen acetotrophen Methanogenen in Seesedimenten konnte von BRANDL (1980) gezeigt werden. Allerdings ist es bis heute noch nicht gelungen, eine Reinkultur dieses Bakterientyps zu isolieren. Generell werden unsaubere Selektionen des Impfgutes und nicht ausgereifte Methoden und Techniken als Hauptgründe für die Erfolglosigkeit bei Isolationen von psychrophilen Bakterien angesehen (MORITA, 1975).

Methanogene, Fermentierer und Sulfatreduzenten sind nicht fähig, die in den Substraten

vorhandene Energie vollständig für ihr Wachstum und ihren Metabolismus zu nutzen. Die von ihnen gebildeten energiereichen, flüchtigen Produkte (CH_4 , NH_3 , H_2S) diffundieren vom Ort ihrer Entstehung in höher gelegene Sedimentschichten, wo sie vor allem durch aerobe und fakultativ anaerobe Mikroorganismen mit Hilfe von Sauerstoff oxidiert werden (Tab. 15). Diese mikrobiellen Prozesse tragen zusammen mit der chemischen Oxidation von HS^- , Fe^{2+} und Mn^{2+} ebenfalls zu einem erhöhten Sauerstoffverbrauch an der Sediment-Wasser-Grenzschicht bei (ADAMS et al. 1982).

Reaktion	Organismus (Beispiele)
$\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	<i>Nitrosomonas</i> sp. <i>Nitrobacter</i> sp.
$\text{HS}^- + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	<i>Thiobacillus</i> sp.
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	Methanotrophe Bakterien: <i>Methylomonas</i> sp. <i>Methylobacter</i> sp.
$4\text{HS}^- + 4\text{H}^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow 4\text{S}_{(\text{s})} + 4\text{H}_2\text{O}$	<i>Beggiatoa</i> sp. <i>Thioploca</i> sp.

Tab. 15: Aerobe Oxidation von unter anoxischen Bedingungen gebildeten Verbindungen (nach HANSELMANN et al., 1984).

Eine generalisierende Separierung in quantitativ wichtige und unwichtige Oxidationsreaktionen in oxidationsmittel-limitierten Seesedimenten kann nicht gemacht werden, ohne den Chemismus des Wasser eines bestimmten Sees und einige physikalisch-chemische Charakteristiken der Elektronenakzeptoren in Betracht zu ziehen. Das Tiefenwasser des Genfersees enthält ungefähr 0.5 mMol (48 mg) Sulfat pro Liter (Abb. 37), was gemessen am Oxidationspotential einer Sauerstoffkonzentration von 32 mg/l entspricht, einer Konzentration, die im Hypolimnion des Genfersees (und in Seen

allgemein) nie erreicht wird. Sulfat ist viel besser löslich als Sauerstoff; es wird in den Sedimenten des Genfersees deshalb vermutlich mehr organisches Material durch Sulfatreduktion oxidiert als durch aerobe Prozesse (HANSELMANN et al., 1984). Mikrobielle Oxidationsreaktionen können gemäss ihrem Oxidationspotential gruppiert werden (Tab. 16).

Redoxpaar	Aufgenommene Elektronen pro Atom
$\text{HCO}_3^- / \text{CH}_4$	8
$\text{SO}_4^{2-} / \text{HS}^-$	8
$\text{NO}_3^- / \text{NH}_4^+$	8
$\text{SO}_3^{2-} / \text{HS}^-$	6
$\text{NO}_2^- / \text{NH}_4^+$	6
$\text{NO}_3^- / 1/2 \text{N}_2$	5
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} / \text{HS}^-$	4
$\text{HCO}_3^- / 1/2 \text{CH}_3\text{COO}^-$	4
$\text{NO}_2^- / 1/2 \text{N}_2$	3
$1/2 \text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	2
Fumarat / Succinat	2
$\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$	2
$\text{S}_{(s)} / \text{HS}^-$	2
$\text{MnO}_{2(s)} / \text{Mn}^{2+}$	2
$\text{MnO}(\text{OH})_{(s)} / \text{Mn}^{2+}$	1
$\text{FeO}(\text{OH})_{(s)} / \text{Fe}^{2+}$	1

Tab. 16: Oxidationspotential verschiedener Elektronenakzeptoren (nach HANSELMANN et al., 1984).

Generell führt die Limitierung an verfügbaren Oxidationsmitteln in den obersten Schichten von rezenten Sedimenten zu einer Akkumulierung von nicht oder nur schwer

abbaubaren grossmolekularen Kohlenstoffverbindungen (CRANWELL, 1976; ZÜLLIG, 1981; OURISSON et al., 1984). Fermentierende Bakterien und Sulfatreduzenten besitzen ein breites Spektrum an metabolischen Fähigkeiten. Die mikrobielle Kopplung von Fermentation, Sulfatreduktion, Acetogenese und acetotropher Methanogenese sollte durch die vielfältigen Stoffwechselfähigkeiten zu einer vollständigen Mineralisation von organischem Material führen. Sedimente eutropher Seen demonstrieren aber, dass dies nicht der Fall ist! Neben der limitierten Verfügbarkeit von Elektronenakzeptoren spielt das Unvermögen von Anaerobiern, gewisse chemische Bindungen und Strukturen aufzubrechen, eine entscheidende Rolle. Viele nicht abbaubare und im Sediment konservierte Moleküle (Molekülfossile) wie Carotinoide oder Hopanoide können für die Abschätzung von paläobiologischen Parametern terrestrischer Gesteinsformationen und aquatischer Sedimente herangezogen werden (DIDYK et al., 1978). Zusammen mit der mikrobiellen Biomasse in Sedimenten bilden diese organischen Kohlenstoffverbindungen eine potentielle Quelle für die Erdgas- und Erdölbildung. Der Gehalt an organischem Material kann in gewissen Gesteinsformationen (bituminöse Tonschiefer) bis zu 55 % betragen, wie z.B. in Triasschiefern des Monte San Giorgio (RIEBER, pers. Mitteilung). Aus diesem Grund dienen oxidationsmittel-limitierte, rezente Sedimente als **Modellsysteme für die Untersuchung von initialen Prozessen bei der Bildung fossiler Brennstoffe**. Die Kenntnisse von frühdiagenetischen mikrobiellen Vorgängen beim anaeroben Abbau des sedimentierten organischen Materials stellen die Grundlage für eine Erdölprospektion dar.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass in Seesedimenten, bedingt durch den diffusiven Transport an Oxidationsmitteln aus dem Wasserkörper durch die Sediment-Wasser-Grenze, organisches Material in einer charakteristischen Reaktionsabfolge (**Redoxsequenz**) abgebaut wird. Durch die Zufuhr von Elektronenakzeptoren wird die Ausprägung der Sequenz und damit die Aktivitäten der reaktionsspezifischen Mikroorganismen unter den oxidationsmittel-limitierenden Bedingungen reguliert.

TEIL 6: DURCH DIFFUSION BEDINGTER TRANSPORT VON GELÖSTEN SUBSTANZEN IM INTERSTITIALWASSER ALS MASS FÜR MIKROBIELLE AKTIVITÄTEN

Zusammenfassung

Die Quantifizierung des durch Diffusion bedingten Flusses einer im Porenwasser gelösten Substanz ermöglicht die Abschätzung ihrer mikrobiellen Produktions- oder Verbrauchsrate. Aufgrund von verschiedenen Konzentrationstiefenprofilen von Nitrat, Mangan(II), Eisen(II), Sulfat und Methan in Sedimenten des Zürichsee, des Genfersees und des Cadagnosees wird ein Vergleich von spezifischen Bildungs- und Verbrauchsdaten dieser Komponenten ermöglicht. Je nach Seentyp und der chemischen Charakteristik seines Wasserkörpers sind klare Unterschiede erkennbar, die auf mikrobielle und geochemische Prozesse zurückgeführt werden können.

Einleitung

Die Zusammensetzung des Porenwassers und der sedimentären Festphase kann zeitlichen Änderungen unterliegen, die Konsequenzen mikrobieller und geochemischer Reaktionen sind. Als Folge dieser Änderungen können gelöste Komponenten zwischen dem Interstitialwasser und dem überstehenden Wasserkörper ausgetauscht werden (MORSE, 1974). Kenntnisse über die quantitativen Ausmasse dieser Transportvorgänge erlauben Rückschlüsse auf die Funktion der Oberflächensedimente als Quellen oder Senken für bestimmte Stoffe. Es wird damit eine Beschreibung und Charakterisierung von spezifischen mikrobiellen Reaktionen und ihre Ausprägung in verschiedenen Sedimenttypen ermöglicht. Die Beteiligung vieler im Porenwasser gelöster Substanzen an biogeochemischen Prozessen der Frühdiagenese unterstreicht die Bedeutung einer Bestimmung und Quantifizierung der Transportprozesse (KEPKAY et al., 1981). Aus Konzentrationstiefenprofilen soll der durch Diffusion bedingte Fluss verschiedener mikrobieller Substrate und Produkte als Mass für bakterielle Produktions- und Verbrauchsdaten ermittelt werden.

Material und Methoden

Für die analytischen Bestimmungen der einzelnen Porenwasserkomponenten wurden die in Teil 3 beschriebenen Materialien und Methoden verwendet.

Resultate und Diskussion

Für die Quantifizierung eines Stoffflusses F gilt nach dem 1. Fick'schen Gesetz (CRANK et al., 1981):

$$F_z = D_T \cdot \frac{\Delta c}{\Delta z} \text{ (g cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}\text{)}$$

wobei F_z = Fluss durch Horizont in Tiefe z .

D_T = Diffusionskoeffizient einer gelösten Substanz bei einer bestimmten Temperatur T .

$\Delta c / \Delta z$ = Konzentrationsänderung der gelösten Substanz im Sedimenthorizont Δz .

Für die Diffusion im Interstitialwasser müssen folgende Korrekturen gemacht werden (LERMAN, 1978):

$$D_T = D_{0,T} \cdot \emptyset^n$$

wobei $D_{0,T}$ = Diffusionskoeffizient einer Substanz bei einer bestimmten Temperatur in wässriger Lösung.

$\emptyset$ = Porosität des Sedimentes.

n = empirische Konstante (~ 2) (LERMAN, 1978), die zusammen mit der Porosität der Korrektur des Diffusionskoeffizienten Rechnung trägt.

Es folgt daraus für den Fluss F einer gelösten Substanz durch den Sedimenthorizont in der Tiefe z :

$$F_z = D_{0,T} \cdot \varnothing^2 \cdot \frac{\Delta c}{\Delta z} \text{ (g cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}\text{)}$$

Wird der Transport einer gelösten Komponente durch die Sediment-Wasser-Grenze betrachtet ($z=0$), wird angenommen, dass der Konzentrationsgradient im obersten Zentimeter des Sediments linear ist (STAUB, 1981). Für die meisten Sedimente gilt ausserdem: $0.7 < \varnothing < 0.9$ (LERMAN, 1978). Die z -Achse liegt in Richtung der Tiefe im Sediment, womit negative Flüsse Transporte aus dem Sediment heraus beschreiben.

Aus einem rechnerisch bestimmten Substanzfluss durch einen bestimmten Sedimenthorizont lässt sich unter **Annahme eines stationären Stoffgradienten** die mikrobielle Verbrauchs- bzw. Produktionsrate bestimmen. Es gilt dann die Vergleichbarkeit eines Flusses F mit dem Verbrauch V oder der Bildung P einer Substanz im Porenwasser. Zur Abschätzung von F bestimmt man den Diffusionsfluss an der Stelle des Gradienten mit dem grössten $\Delta c / \Delta z$ und setzt diesen Wert gleich der Verbrauchs- bzw. Produktionsrate. Nicht immer ist dabei der Fluss an der Sediment-Wasser-Grenze ausschlaggebend! Je nach Form und Kurvenverlauf eines Konzentrationstiefenprofils ergibt sich eine unterschiedliche mikrobielle Erklärung. Abb. 42 zeigt einige idealisierte Beispiele:

- a) Eine Substanz wird direkt unter der Sedimentoberfläche verbraucht (z.B. Nitrat). Die mikrobiellen Verbrauchsraten entsprechen etwa dem Transport durch die Sediment-Wasser-Grenze. (Beispiel Abb. 36).
- b) Der berechnete Fluss durch die Sedimentoberfläche aufgrund der Steilheit des Gradienten ist null! Die betreffende Komponente dringt bis in eine bestimmte Tiefe ins Sediment ein, wo sie mikrobiell verbraucht wird (z.B. Sulfat). In den obersten Sedimentschichten kann der Verbrauch gehemmt sein (z.B. Hemmung der Sulfatreduktion durch Sauerstoff). Ein weiterer Grund für den Eintrag in tiefere Sedimentzonen ist die Durchmischung der obersten Sedimentschichten durch mechanische Störungen (Strömungen, Bioturbation). Der durch Diffusion bedingte Fluss an der steilsten Stelle des Gradienten bestimmt die (mikrobiellen) Verbrauchsraten. (Beispiel Abb. 52).

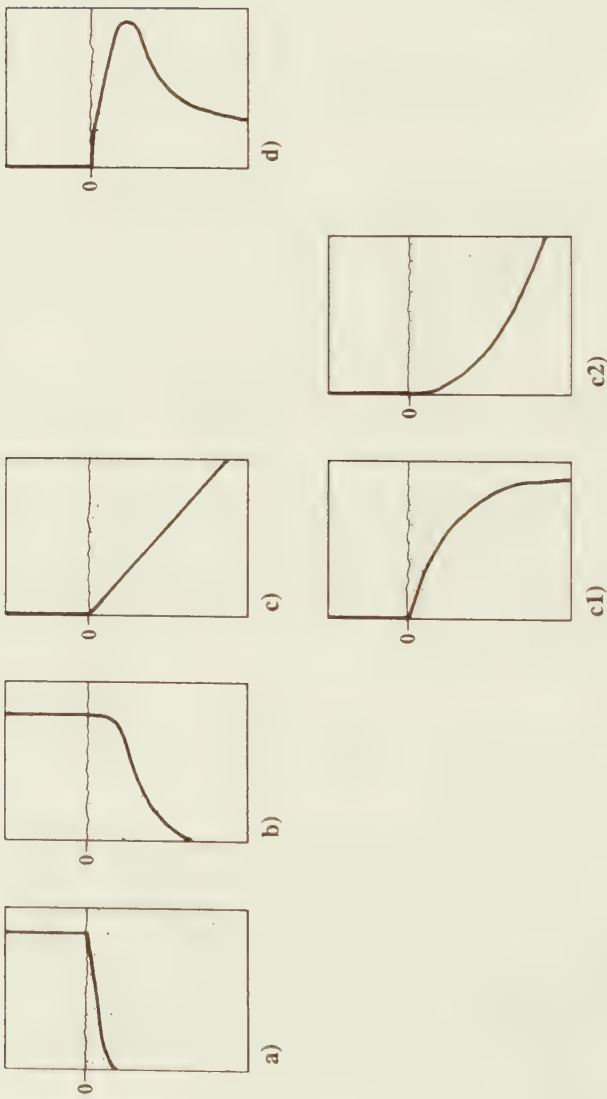


Abb. 42: Verschiedene idealisierte Konzentrationstiefenprofile. Ihre Aussagen über mikrobielle Prozesse werden im Text diskutiert.

- c) Eine Substanz wird im Sediment als Endprodukt einer bakteriellen Reaktion gebildet, wobei eine räumliche Abgrenzung des Produktionshorizontes unmöglich ist. Die mikrobiellen Produktionsraten entsprechen etwa dem Fluss durch die Sediment-Wasser-Grenze. (Beispiel Abb. 38).

Spezialfälle:

- c1) Abweichungen des Konzentrationsgradienten vom linearen, ungestörten diffusionsabhängigen Kurvenverlauf können zu einem konvexen Tiefenprofil führen. Der Verbrauchshorizont liegt an der Sedimentoberfläche, ein Produktionshorizont in tieferen Sedimentschichten. Die Bildungsrate einer Substanz im Sediment ist so gross wie ihr diffusiver Transport durch die Sediment-Wasser-Grenze. Der Diffusionsfluss durch die Sedimentoberfläche beschreibt die Bildungsrate. Der Kurvenverlauf wird durch eine Sättigungs- oder Gleichgewichtskonzentration bestimmt. Dies gilt z.B. für Methan im Interstitialwasser von litoralen Sedimenten (BRANDL, 1982). (Beispiel Abb. 31)
- c2) Konkaves Kurvenprofil. Durch einen erhöhten Wassergehalt in den obersten Sedimentschichten diffundiert eine gelöste Komponente in der Nähe der Sedimentoberfläche schneller. Ein weiterer Grund können mechanische Störungen des Sedimentes sein, welche eine erleichterte Diffusion zur Folge haben. Die erhöhte Porosität (und damit der veränderte Diffusionskoeffizient) in der Stoffflussgleichung sind damit nicht länger konstante Werte, sondern variieren mit der Tiefe. Eine dritte Möglichkeit postuliert einen mikrobiellen Verbrauch der gelösten Komponente in den obersten Sedimentschichten (z.B. anaerobe Methanoxidation; ALPERIN & REEBURGH, 1984). Der Fluss durch die Sediment-Wasser-Grenze entspricht nicht der Bildungsrate der betreffenden Substanz, sondern diese kann aus der steilsten Stelle des Gradienten abgeleitet werden.
- d) Das Konzentrationstiefenprofil einer Substanz zeigt einen deutlichen Produktionshorizont. Der Diffusionsfluss durch die Sediment-Wasser-Grenze beschreibt den einen Teil, derjenige in tiefere Sedimentzonen den anderen Anteil an der Produktionsrate der betreffenden Substanz. In tiefer gelegenen Sedimentschichten unterliegt die Komponente z.B. geochemischen Ausfällungs-

oder Adsorptionsprozessen und wird von einer Gleichgewichtskonzentration kontrolliert (z.B. Mangan(II)) oder wird mikrobiell verbraucht. Im steady-state ist die Produktionsrate gleich der Summe der Stoffflüsse in beiden Richtungen.

Für die Modellierung von aquatischen Systemen und die Bilanzierung von chemischen und biologischen Umsetzungen ist jedoch die quantitative Beurteilung von Stoffflüssen durch die Sediment-Wasser-Grenzschicht von entscheidender Bedeutung. Dieser Transport ist selten einer biologischen Produktions- oder Verbrauchsrate gleichzusetzen, sondern widerspiegelt nur den Netto-Austausch einer gelösten Komponente durch eine definierte Fläche (Sedimentoberfläche). Der diffusive Transport von Kohlendioxid (bzw. Hydrogencarbonat und Carbonat) wird zum Beispiel bestimmt einerseits durch biologische Mineralisierungsprozesse andererseits durch chemische Auflösungs- und Fällungsreaktionen (HÖHENER, 1986).

An der steilsten Stelle eines gemessenen Konzentrationstiefenprofils wurde unter Annahme eines konstanten Diffusionskoeffizienten der durch Diffusion bedingte Transport jeweils berechnet und damit mikrobielle Verbrauchs- oder Bildungsraten der betreffenden Komponenten bestimmt (Tab. 17). Geochemische Prozesse (v.a. Präzipitation und Adsorption) können zu einer Unter- oder Überschätzung der aktuellen Produktion oder des Verbrauchs führen. Aufgrund eines Stoffgradienten allein ist es jedoch unmöglich, zwischen bakteriellen Bildungs- oder Verbrauchsreaktionen und geochemischen Prozessen zu unterscheiden, da der Gradient nur die Netto-Bilanz aus diesen Reaktionen darstellt. Tabelle 17 zeigt einige ausgewählte Beispiele von Diffusionsflüssen aus dem Zürichsee, Genfersee und Cadagnosee und ermöglicht einen Vergleich zwischen den drei Ökosystemen.

Komponente	Ort	Tiefe (m)	max. Konzentration (μM)		n	Diffusionsfluss ($\mu\text{Mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)
			im $\ddot{\text{U}}$	im PW		
NO_3^-	Zürichsee	136	50	(a)	2	-145 ± 36
	Genfersee (Kissen)	250	48	(a)	4	-125 ± 51
	Cadagnosee	21	0	0	1	0
Σ Mangan(II)	Zürichsee	136	(b)	318	2	233 ± 66
	Genfersee (Kissen)	250	(b)	172	4	255 ± 85
	Cadagnosee	21	0	0	1	0
Σ Eisen(II)	Zürichsee	136	(b)	232	2	37 ± 23
	Genfersee (Kissen)	250	(b)	109	4	31 ± 30
	Cadagnosee	21	0	0	1	0
SO_4^{2-}	Zürichsee	136	157	(a)	2	-212 ± 14
	Genfersee (Kissen)	250	540	(a)	5	-653 ± 64
	Cadagnosee	21	3700	(a)	1	-3119
CH_4	Zürichsee	136	(c)	4608	2	4652 ± 687
	Genfersee (Kissen)	250	(c)	1438	5	602 ± 411
	Cadagnosee	21	(c)	3337	1	466

Tab. 17: *In situ* gemessene Diffusionsflüsse verschiedener Komponenten an der steilsten Stelle des Konzentrationstiefenprofils bei einer Temperatur von 4 - 5 °C als Mass für maximale mikrobielle *in situ* Produktions- oder Verbrauchsrate. Negative Werte bezeichnen den Verbrauch. Für die Porosität wurde ein Wert von 0.9 angenommen (siehe Teil 3, Bestimmung der Porosität in Sedimentproben). PW = Porenwasser, $\ddot{\text{U}}$ = überstehendes Wasser, n = Anzahl Experimente. Σ Mangan = $\text{Mn}^{2+} + \text{Mn(OH)}^+$, Σ Eisen = $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe(OH)}^+$.

(a) Verbrauch im PW.
(b) Diffusion ins $\ddot{\text{U}}$ und Präzipitation an der Redoxübergangszone.
(c) Diffusion ins $\ddot{\text{U}}$ und Oxidation an der Redoxübergangszone.

Die Raten der mikrobiellen Nitratreduktion in den Oberflächensedimenten des Zürichsees sind vergleichbar mit denjenigen in den Kissenstrukturen des Genfersees. Aufgrund des errechneten Diffusionsflusses als Mass für den bakteriellen Verbrauch lässt sich auf eine praktisch identische Aktivität der Denitrifizierer schliessen. Sie ist vermutlich bedingt durch den limitierten Nitratgehalt. Die Aktivität der Nitratreduzenten im Sediment des Cadagnosees ist wegen des nicht messbaren Nitratgehaltes im sedimentnahen Wasserkörper vernachlässigbar. Identische Bildungsdaten lassen sich auch für Mangan(II) feststellen, wobei wiederum der Cadagnosee keine quantifizierbare Mangan(II)-Produktion aufweist. Aufgrund der speziellen Charakteristik dieses Sees (Sulfuretum) könnte es, bedingt durch die Aktivität von sulfatreduzierenden Bakterien, zur Ausfällung von Mangansulfiden kommen, durch welche der Gehalt an löslichem Mangan im Porenwasser auf ein Minimum reduziert wird. Für eine quantitative Beurteilung müsste ausserdem der Gehalt an unlöslichem Mangan im Festphasensediment überprüft werden. Analoges gilt für Eisen(II). In den Sedimenten des Zürichsees und des Genfersees scheint die Aktivität der mikrobiellen Eisenreduktion nicht besonders ausgeprägt zu sein. Deutlich zeigt die Bestimmung des diffusiven Transportes von Sulfat die Bedeutung dieser Komponente für den anaeroben Abbau des organischen Materials im Sediment des Cadagnosees und die Dominanz der Sulfatreduktion in diesem System. Die Sulfat-Verbrauchsdaten liegen im Vergleich zum Genfersee fünfmal und zum Zürichsee 15 mal höher. Durch den hohen Sulfatverbrauch und die Prägung der Oberflächensedimente durch den Metabolismus der Sulfatreduzenten, scheint die Methanproduktion im Sediment des Cadagnosees unterdrückt zu sein. Im Zürichsee (mit einer bescheidenen Sulfatkonzentration von 150 bis 200 μM im Vergleich zum Cadagnosee mit bis zu 4 mM) findet man eine zehnmal höhere Methanbildungsrate. Im Genfersee scheinen, bedingt durch eine überdurchschnittliche Sulfatkonzentration von ungefähr 500 μM , die Sulfatreduktion und die Methanogenese mit praktisch der gleichen Intensität abzulaufen.

Vergleicht man die berechneten Raten mit solchen, die aufgrund einer **direkten** Messung der mikrobiellen Aktivität in marinen oder Süsswassersystemen bestimmt wurden, erkennt man, dass die aus dem Diffusionsfluss abgeleiteten Bildungs- und Verbrauchsdaten in den selben Grössenordnungen liegen wie die experimentell bestimmten. Die Eisenreduktion bildet vermutlich wegen der chemischen Reaktivität von Eisen(II) (Präzipitation, Adsorption) eine Ausnahme (Tabelle 18). Die aus den Diffusionsflüssen abgeleiteten Werte liegen im allgemeinen im unteren

Streubreitenbereich der direkten Bestimmungen, was sich dadurch erklärt, dass in den meisten in der Literatur beschriebenen Fällen die Raten bei höheren Temperaturen als 4 °C *in vitro* bestimmt wurden und dort somit erhöhte mikrobielle Aktivitäten zu erwarten sind.

Prozess	Sedimenttyp	Rate ($\mu\text{Mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	Methode	Referenz
Denitrifikation	marin	1 - 480	^{15}N	FENCHEL & BLACKBURN, 1979
	marin	260 - 5190	^{15}N	FENCHEL & BLACKBURN, 1979
	lakustrisch	~4000	^{15}N	FENCHEL & BLACKBURN, 1979
	marin	300 - 2500	^{15}N	KOIKE et al., 1984
Eisen(III)-Red.	marin	2100 - 31200	Verbrauch in vitro	SÖRENSEN, 1982
Sulfatreduktion	marin	250 - 12000	^{35}S	FENCHEL & BLACKBURN, 1979
	salt marsh	1800 - 12000	^{35}S	SENIOR et al., 1982
	marin	1200 - 12000	^{35}S	SÖRENSEN, 1982
	marin	23000 - 106000	Verbrauch in vitro	CRILL & MARTENS, 1983
	lakustrisch	730 - 13500	^{35}S	HERLIHY & MILLS, 1985
Methanogenese	lakustrisch	200 - 1600	Bildung in vitro	KELLY, 1979
	salt marsh	800 - 2700	^{14}C	SENIOR et al., 1982
	marin	480 - 48000	Bildung in vitro	CRILL & MARTENS, 1983

Tab. 18: *In vitro* gemessene Raten von mikrobiell katalysierten Reaktionen in Sedimenten.

Aus Konzentrationstiefenprofilen lassen sich somit Diffusionsflüsse berechnen und der Transport einer gelösten Komponente entlang eines Gradienten quantifizieren. Der Diffusionsfluss kann als Mass für mikrobielle Aktivitäten in einem bestimmten Sedimenttyp angenommen werden. Es werden damit Verbrauchs- und Bildungsraten verschiedener Substanzen abgeschätzt, die eine Charakterisierung und Quantifizierung von im Sediment ablaufenden, spezifischen Reaktionsmechanismen ermöglichen.

TEIL 7: HORIZONTALE INHOMOGENITÄTEN IN SEESSEDIMENTEN

Zusammenfassung

Konzentrationstiefenprofile von Nitrat, Mangan(II), Eisen(II), Sulfat und Methan im Interstitialwasser liefern Erkenntnisse über den Ort und die Ausprägung von mikrobiellen Mineralisierungsreaktionen im Sediment. Durch Bestimmung dieser Parameter kann gezeigt werden, dass Sedimente auch in ihrer horizontalen Ausdehnung klein- und grossräumige Inhomogenitäten aufweisen, welche bedingt sind durch unterschiedliche bakterielle Aktivitäten. Sedimente des Genfersees mit ihrer charakteristischen Buckelstruktur liefern Hinweise auf kleinräumige Heterogenitäten im Meter-Massstab. Die Abfolge der Redoxreaktionen ist in Kissen- und Grabenformationen identisch. Die Redoxübergangszone (RTZ) ist in den Sedimenten der Kissen knapp unter der Sedimentoberfläche lokalisiert, während sie in den Sedimenten aus den Gräbchen tiefer ins Sediment hinein verschoben ist. Ein Grossteil des sedimentierten organischen Materials befindet sich in den Kissenstrukturen. Als Konsequenz zeigen die durch Diffusion bedingten Stofftransporte durch die Sediment-Wasser-Übergangszone grosse Variationen innerhalb geringer Flächenausdehnungen.

Durch gezielte Probenahmen an verschiedenen Stellen im Zürichsee lassen sich grossräumige Inhomogenitäten im Kilometer-Massstab beobachten. Es kann gezeigt werden, dass die Sedimente an der tiefsten Stelle im Zürichsee zu einem Grossteil für Rücklösungs- und Freisetzungsprozesse von reduzierten Verbindungen aus dem Sediment verantwortlich sind. Im Vergleich zu oxischen Sedimenten vor Wollishofen weisen diese Sedimentformationen erhöhte mikrobielle Aktivitäten auf.

Wegen den verschiedenen Ausprägungen von bakteriellen Mineralisierungsprozessen und den damit verbundenen horizontalen Inhomogenitäten der Oberflächensedimente sind quantitative Extrapolationen für das gesamte Ökosystem See bezüglich bio- oder geochemischer Zyklen bestimmter Substanzen nicht zulässig.

Einleitung

Das von chemischen Gradienten dominierte Milieu an der Sediment-Wasser-Übergangszone stellt ein Ökosystem mit **Inhomogenitäten in vertikaler Richtung** dar. Je nach Umgebungsparameter (z.B. Temperatur, Zufluss an organischem Material, Verfügbarkeit von Elektronenakzeptoren) kommt es zu grossen Variationen der mikrobiellen Prozesse in den Oberflächensedimenten und somit auch zu **Inhomogenitäten in horizontaler Richtung**. STAUB (1981) fand relativ grosse Streuungen bei der Bestimmung von Diffusionsfluxen gewisser Substanzen durch die Sediment-Wasser-Grenzzone beim Vergleich von sieben Probenahmeorten im Vierwaldstättersee. Dies deutet auf Sediment-Heterogenitäten in horizontaler Richtung hin, die ihre Expression in verschiedenen grossen Diffusionstransporten durch die Sedimentoberfläche finden. Um die Vielfalt und die räumliche Verbreitung horizontaler und vertikaler Sedimentheterogenitäten zu untersuchen, wurden im Zürichsee und im Genfersee an verschiedenen Stellen Porenwasserproben entnommen und die gemessenen Komponenten miteinander verglichen. Durch die Auswahl der Probenahmeorte ist es möglich, einen Eindruck über die Ausdehnung von mikrobiell bedingten **grossräumigen horizontalen Inhomogenitäten** im Kilometer-Massstab (Zürichsee) und **kleinräumigen Heterogenitäten** im Meter-Massstab (Genfersee) zu bekommen.

Methoden

Alle analytischen Techniken wurden gemäss den in Teil 3 beschriebenen Methoden durchgeführt. Neben den chemischen Analysen des Porenwassers wurden Untersuchungen am Festphasensediment bzw. der Sedimentmatrix vorgenommen. Nach der Bestimmung des Wassergehaltes bzw. der Porosität und des Glühverlustes als Mass für den Gehalt an organischem Material (Teil 3) homogenisierte man die Kernsegmente aus den einzelnen Sedimenthorizonten im Mörtel und schloss 50 mg des Pulvers mit 1 ml konzentrierter Salpetersäure auf. 0.5 ml des sauren Aufschlusses wurden auf 10 ml aufgefüllt und mittels ICP-AES analysiert, um potentielle Oxidationsmittel-Reservoirs und einzelne Festphasenkomponenten quantitativ zu erfassen.

Zur Bestimmung des Abbaupotentials von Sedimenten für festes organisches Material unter *in situ* Bedingungen wurden verschiedene Substrate in Säcken aus Nylon-Strümpfen verpackt und über eine Periode von 13 Monaten in 250 m Tiefe in anoxischen Sedimenten des Genfersees (in Buckelformationen) inkubiert. Der Gewichtsverlust nach der Inkubation wurde als Mass für den prozentualen Abbau gewertet.

Resultate und Diskussion

a) Kleinträumige Inhomogenitäten in Sedimenten des Genfersees

VERNET beschrieb 1966 die Existenz buckelartiger Sedimentstrukturen, die über eine grosse Ausdehnung im zentralen Becken die Oberflächensedimente des Genfersees charakterisieren (Abb. 43). Die flächenmässige Verbreitung beträgt schätzungsweise 200 km² (Abb. 44). Ihre Entstehung wird Interferenzen von Rippelmarken zugeschrieben, die durch hypothetische Unterwasserströmungen hervorgerufen werden (VERNET, 1966). Bis heute können nur Mutmassungen über die Entstehung dieser Sedimentformationen angestellt werden. Es ergeben sich folgende Möglichkeiten:

- **Strömungen.** Diese dürfen nicht gerichtet sein.
- **Bioturbation.** Einfluss von höheren Lebewesen auf die Sedimentmorphologie. Es ist bekannt, dass sich Gründelfische bevorzugt in den Vertiefungen aufhalten und an der Erhaltung und Stabilisierung der Sedimentstrukturen beteiligt sind.
- **Mikrobielle Gasbildung.** Diese Hypothese kann aber aufgrund der nicht gasgesättigten Bedingungen im Porenwasser verworfen werden.
- **Konvektion.** Sedimentierende Partikel können sich, bedingt durch Konvektionsströmungen, inhomogen ablagern (WEISS, 1976). Schon bei Temperaturunterschieden von Hundertsteln von Gradern kann es zur Bildung von Konvektionsströmen kommen (ROGERS, 1976).
- **Analogien zu Chladnischen Klangmustern** in der Akustik. Ein See wird dabei als schwingende Platte mit dem Sediment auf der Plattenunterseite angenommen. Durch Anregungen zu Schwingungen durch Stürme (bzw. see-interne "seiches"), Erdbeben

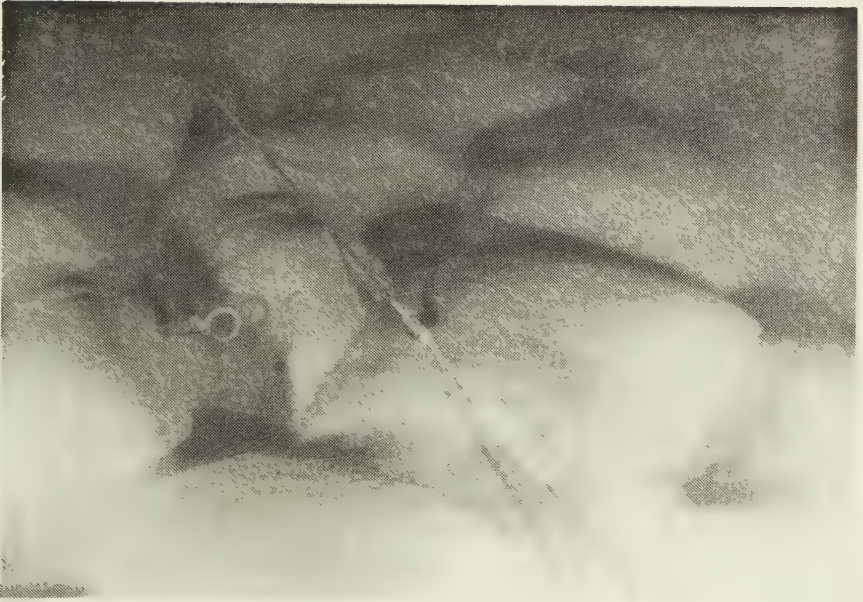


Abb. 43: Kissenartige Sedimentstrukturen im zentralen Becken des Genfersees in einer Tiefe von 250m. Die Experimentierstation ist mit einer Leine markiert. Der Ring links von der Bildmitte hat einen Durchmesser von 6 cm (Photo Daniel Bollier).



Abb. 44: Flächenmässige Verbreitung der kissenartigen Sedimentstrukturen im Genfersee. ○ Tauchgänge von VERNET (1966); ● eigene Beobachtungen.

oder Rutschungen kommt es am Seegrund zur Ausbildung von Schwingungsmustern (GÜDE, pers. Mitteilung).

Schon VERNET (1966) vermutete Trübestrome, Strömungen infolge von Rutschungen, Seiches oder Konvektionsströme aufgrund thermischer Ungleichgewichte als Ursachen für die kissenartige Morphologie der Oberflächensedimente.

Um die Korrelation zwischen der morphologischen Oberflächenstruktur der Sedimente und charakteristischen Parametern, welche mikrobielle Aktivitäten bzw. spezifische Redoxverhältnisse beschreiben, zu untersuchen, wurden zu verschiedenen Jahreszeiten in vier unabhängigen Probenahmen einige chemische Komponenten im Porenwasser bestimmt. Die Beprobung erfolgte jeweils auf einem Buckel (Kissen) bzw. in der Vertiefung (Graben) dazwischen.

Schon der optische Eindruck des Festphasensedimentes in einem Vertikalschnitt liess auf unterschiedliche Redoxbedingungen bzw. mikrobielle Reaktionen unterschiedlicher Ausprägung schliessen (Abb. 45). Das Sediment der Kissenstrukturen war, abgesehen von einer oxidierten Oberflächenschicht, bis in eine Tiefe von 20 bis 21 cm reduziert, ehe das Profil in die helle Seekreide überging. In den Sedimenten aus dem Graben schien diese reduzierte, schwarze Schicht zu fehlen (Abb. 45). Diese Beobachtung wurde durch die Bestimmung von ^{137}Cs im Festphasensediment bestätigt (STURM, pers. Mitteilung). Der charakteristische Cs-Horizont aus dem Jahre 1964 war in den Sedimenten aus dem Graben nicht vorhanden, was eine inhomogene Sedimentation oder eine Verfrachtung von sedimentärem Material vermuten liess.

Für eine genaue Bestimmung des Verlaufes der Jahresschichtungen (Warven) zwischen zwei Kissen und einem dazwischenliegenden Graben müsste aber ein grossflächiger Vertikalschnitt durch die entsprechende Sedimentformation gelegt werden. Der nicht horizontale Verlauf der einzelnen Warven in den Kernen (Abb. 45) liess keine eindeutigen Schlüsse auf die Feinstrukturierung der Sedimentmatrix zu.

Weitere Parameter belegten die strukturellen Unterschiede des Festphasensediments an den beiden Probenahmestellen. In den kissenartigen Erhöhungen liessen sich höhere Wassergehalte bestimmen als in Sedimenten aus den Gräben dazwischen (Abb. 46).

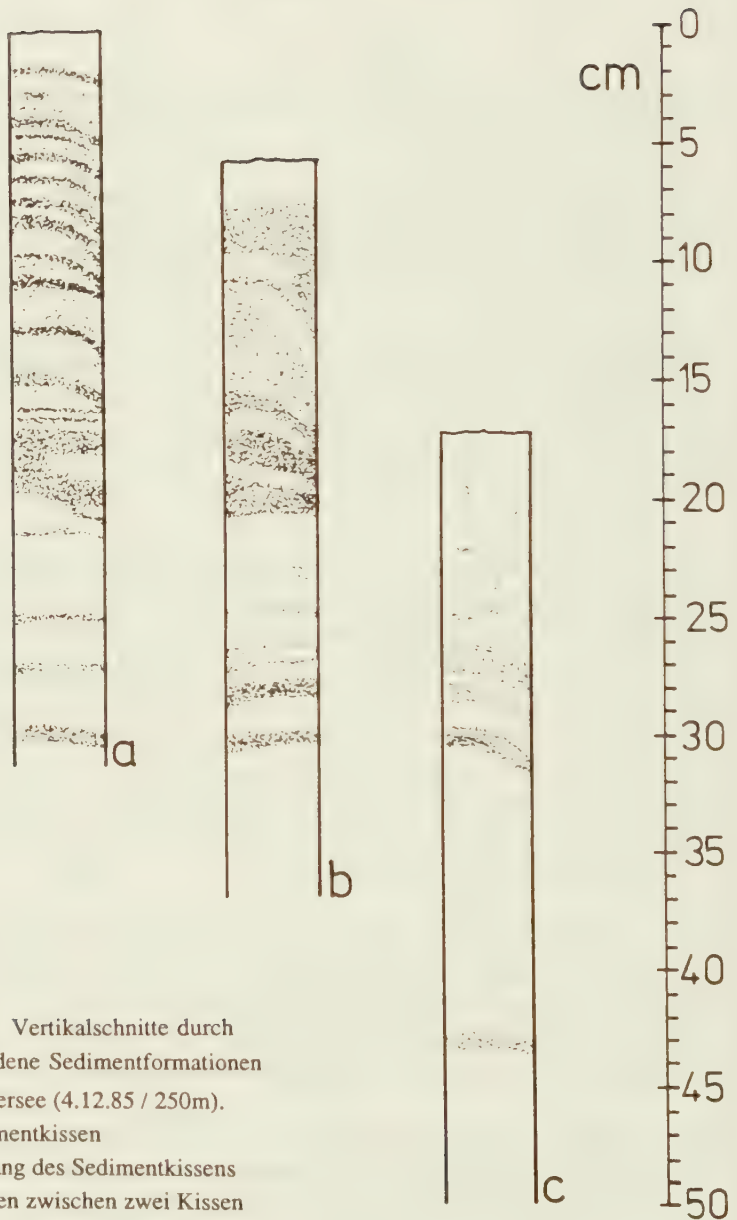


Abb. 45: Vertikalschnitte durch
verschiedene Sedimentformationen
im Genfersee (4.12.85 / 250m).
a) Sedimentkissen
b) Abhang des Sedimentkissens
c) Graben zwischen zwei Kissen

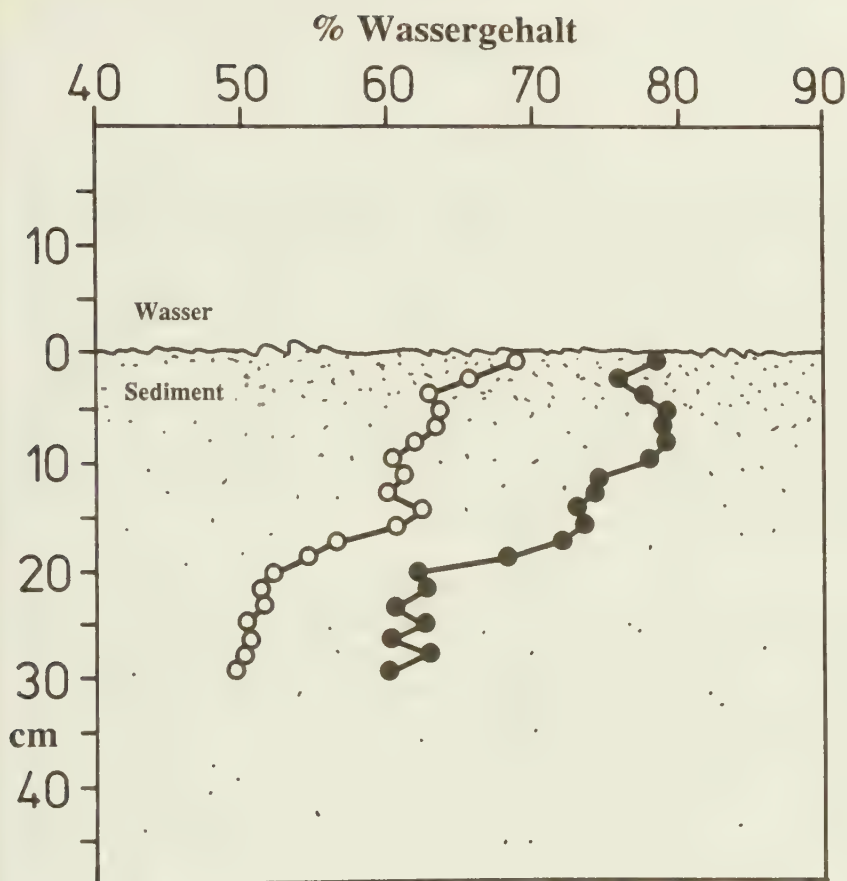


Abb. 46: Wassergehalt in zwei verschiedenen Sedimentformationen im Genfersee (4.12.85 / 250m). O Graben; ● Sedimentkissen.

Die Bestimmung des Wassergehaltes bewies, was die visuelle Beobachtung der Oberflächensedimente vermuten liess: Die kompakte, verfestigte Struktur der Grabensedimente steht der lockeren Struktur der Sedimente der Kissenformationen gegenüber. Aus dem Wassergehalt der einzelnen Sedimenthorizonte wurden **Porositäten** berechnet, unter der Annahme, dass das spezifische Gewicht des Festphasensediments 2.65 g/cm^3 beträgt (HAKANSON & JANSSON, 1983) (Abb. 47). Die Unterschiede zwischen den beiden Sedimentformationen waren offensichtlich. Durch die höheren Werte in den Buckelsedimenten waren gesteigerte Austauschraten von gelösten Substanzen durch die Sediment-Wasser-Übergangszone im Vergleich zu den Grabenstrukturen zu erwarten, da das quantitative Ausmass des Diffusionstransportes unter anderem durch die Porosität bestimmt wird.

Als Mass des Gehaltes an organischem Material wurde in einzelnen Sedimentschichten der **Glühverlust** bestimmt und in % des Trockengewichts ausgedrückt. Die Buckel wiesen einen fast doppelt so hohen Gehalt an organischem Material auf als Sedimente aus dem Graben (Abb. 48). Die Daten sind nur schwer mit den gängigen Vorstellungen einer homogenen Sedimentation von Biomasse in aquatischen Ökosystemen in Einklang zu bringen. Bioturbation durch Fische und eine damit verbundene Verfrachtung und inhomogene Ablagerung von Sedimentpartikeln können mögliche Gründe für dieses Phänomen sein. Zusätzlich zu unseren Untersuchungen beobachtete STURM mit unseren Daten übereinstimmende, geochemische Unterschiede zwischen den beiden Sedimentformationen (pers. Mitteilung).

Um Rückschlüsse auf mikrobielle Mineralisierungsprozesse unter anoxischen Bedingungen ziehen zu können, wurde die Frage nach dem Abbaupotential für organisches Material unter *in situ* Bedingungen geprüft. Um die unterschiedliche Herkunft von organischem Material zu simulieren, wurden verschiedene feste Substrate als Kohlenstoffquellen eingesetzt (Tab. 19). Die Daten liefern Anhaltspunkte für die Abbaubarkeit von festem organischem Material im Sediment. Speckschwarte als Quelle für Fett und Lipide zeigte die grösste Abbauresistenz. Nur knapp 9% der Gesamtsubstanz wurden während der Inkubationsperiode umgesetzt. Die Quelle für Proteine wurde in dieser Zeit fast vollständig mineralisiert. Sedimente bzw. sedimentspezifische Mikroorganismen besaßen offensichtlich das Potential und die Kapazität, festes organisches Material zu mineralisieren, was die Präsenz einer aktiven Mikroflora in

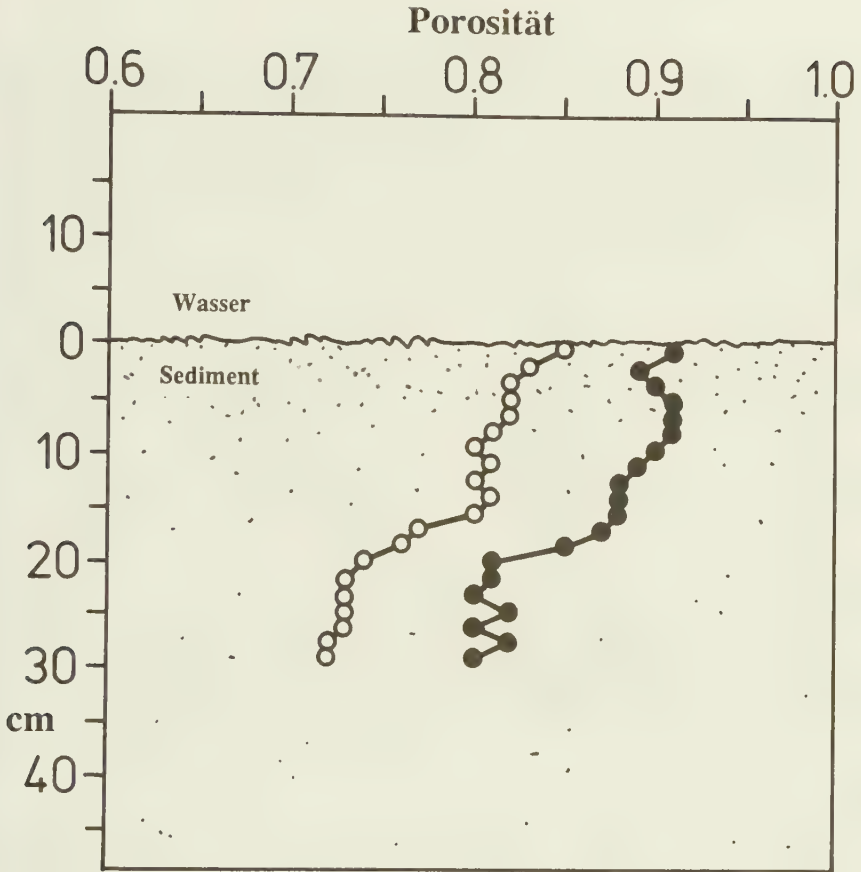


Abb. 47: Tiefenprofil der Porosität in zwei verschiedenen Sedimentformationen im Genfersee (4.12.85 / 250m).
O Graben; ● Sedimentkissen.

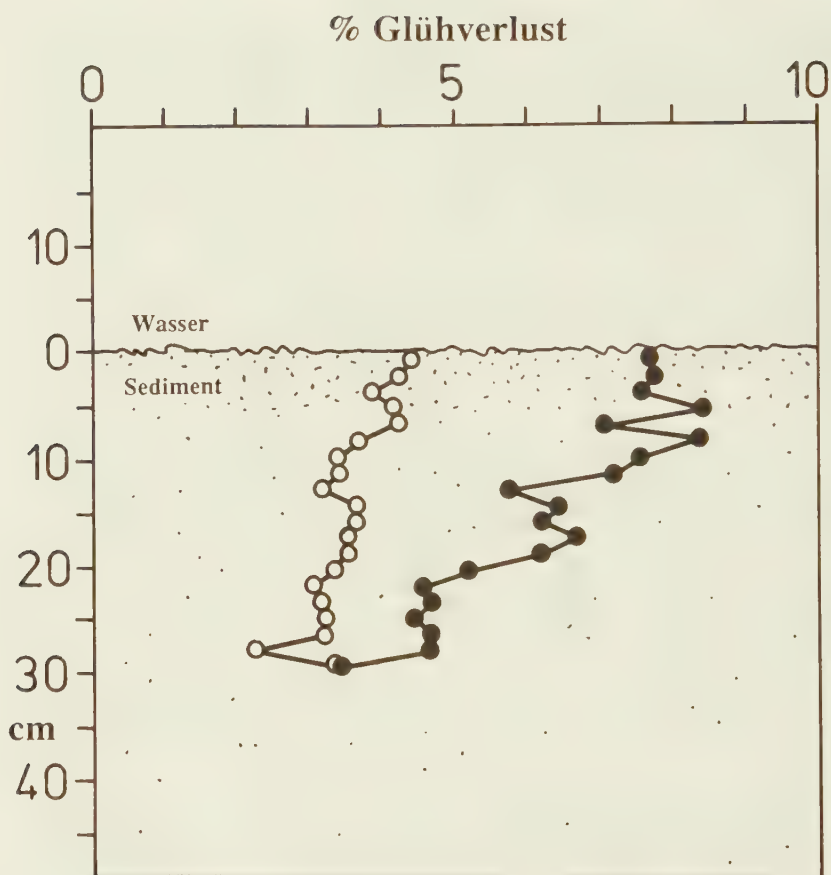


Abb. 48: Tiefenprofil des Glühverlustes in % des Trockengewichtes als Mass für den Gehalt an organischem Material in zwei verschiedenen Sedimentformationen im Genfersee (4.12.85 / 250m).
O Graben; ● Sedimentkissen.

diesen Wassertiefen bestätigte. Im Labor wurde bei einer Inkubationstemperatur von 27°C die Gasproduktion beim anaeroben Abbau der verschiedenen Substrate verfolgt (Tab. 20). Unter Laborbedingungen wurde Fisch innerhalb der Inkubationsperiode praktisch vollständig mineralisiert. Zwar wurden beim Einsatz von Haferflocken relativ grosse Mengen Gas pro Gramm Substrat gebildet, die Ausbeute an Methan war aber relativ bescheiden. Vermutlich kam es zur Produktion von anderen gasförmigen Stoffwechselprodukten wie Wasserstoff und Kohlendioxid.

Eingesetztes Substrat	Menge (g)	als Quelle für:	% Abbau
Fisch	100	Protein	97.3
Heu	50	Hemicellulose	68.4
Haferflocken	267	Stärke	65.3
Linsoft	50	Cellulose	50.1
Speckschwarte	98	Fett, Lipide	8.9

Tab. 19: Prozentualer Abbau (bestimmt durch Gewichtsverlust) von verschiedenen festen organischen Substraten nach einer Inkubationszeit von 13 Monaten unter *in situ* Bedingungen in Sedimenten des Genfersees bei einer Wassertiefe von 250 m.

Eingesetztes Substrat	Menge (g)	% Abbau	ml Gas pro g Substrat	% Methan in Gasphase
Fisch	25.5	92.6	89.7	100.3
Heu	3.9	n.b.	327.9	74.9
Speckschwarte	20.5	4.2	127.7	72.5
Linsoft	6.7	n.b.	137.9	63.1
Haferflocken	20.4	n.b.	280.9	0.4

Tab. 20: Abbau von verschiedenen organischen Substraten nach einer Inkubationszeit von 45 Tagen bei 27 °C im Labor. Als Inokulum dienten je 50 ml Sediment des Genfersees aus einer Wassertiefe von 250 m. (n.b. = nicht bestimmt).

Konzentrationsstiefenprofile von Nitrat, Mangan(II), Eisen(III), Sulfat und Methan liefern Anhaltspunkte über die räumliche Ausprägung und Intensität von mikrobiell katalysierten Redoxreaktionen. Untersucht man die Tiefenverteilungen dieser, für die Beschreibung von Redoxprozessen charakteristischen Parameter, so lassen sich Unterschiede zwischen den Sedimentformationen **Kissen** und **Graben** beobachten (BRANDL & HANSELMANN, 1985).

- Nitrat drang in den Gräben bis in eine Tiefe von etwa 10 cm ein, wo es mikrobiell verbraucht wurde. Auf den Buckeln war der Horizont der Nitratreduktion auf die obersten 1.5 cm des Sedimentes beschränkt. Darunterliegende Sedimentschichten wiesen kein Nitrat in messbaren Konzentrationen auf (Abb. 49).
- Der Aktivitätshorizont der Manganreduktion war im Sediment der Buckelstrukturen direkt unter der Sedimentoberfläche lokalisierbar, währenddem er im Graben in einer Tiefe von 8 bis 25 cm auftrat (Abb. 50).
- Erhöhte Konzentrationen an Eisen(II) traten in Sedimenten der Grabenformationen erst unterhalb einer Tiefe von 8 cm auf. Im Hügel bestimmte man schon 2 bis 3 cm unter der Sedimentoberfläche erhöhte Gehalte an löslichem Eisen(II) (Abb. 51).
- Der Horizont der Sulfatreduktion war im Sediment des Buckels zwischen 3 und 8 cm lokalisierbar. In den Sedimenten der Grabenstrukturen drang Sulfat aus dem überstehenden Wasser bis in eine Tiefe von 35 cm ein, wo es bis auf eine Hintergrundkonzentration verbraucht wurde (Abb. 52). Freies Sulfid wurde im Porenwasser nicht gefunden.
- Im Interstitialwasser der Buckelstrukturen mass man signifikant höhere Methankonzentrationen im Vergleich zum Graben, was den Schluss von höheren Aktivitäten der Methanogenen in dieser Sedimentformation zuliess (Abb. 53).

Aus den gewonnenen Daten liess sich eine Analogie der Redoxsequenz in den Sedimentformationen **Graben** und **Kissen** erkennen. Die Reaktionsfolge der einzelnen Abbauschritte von organischem Material war aufgrund der gemessenen Parameter identisch. **Der Unterschied lag aber in der Tiefenausprägung der einzelnen Aktivitätshorizonte!** Der Gehalt an Oxidationsmitteln (wie Sauerstoff, Nitrat oder Sulfat) schien in den obersten Sedimentschichten der Gräben höher zu sein. Die Redoxübergangszone (Redoxtransitionszone, RTZ) von oxischen zu anoxischen

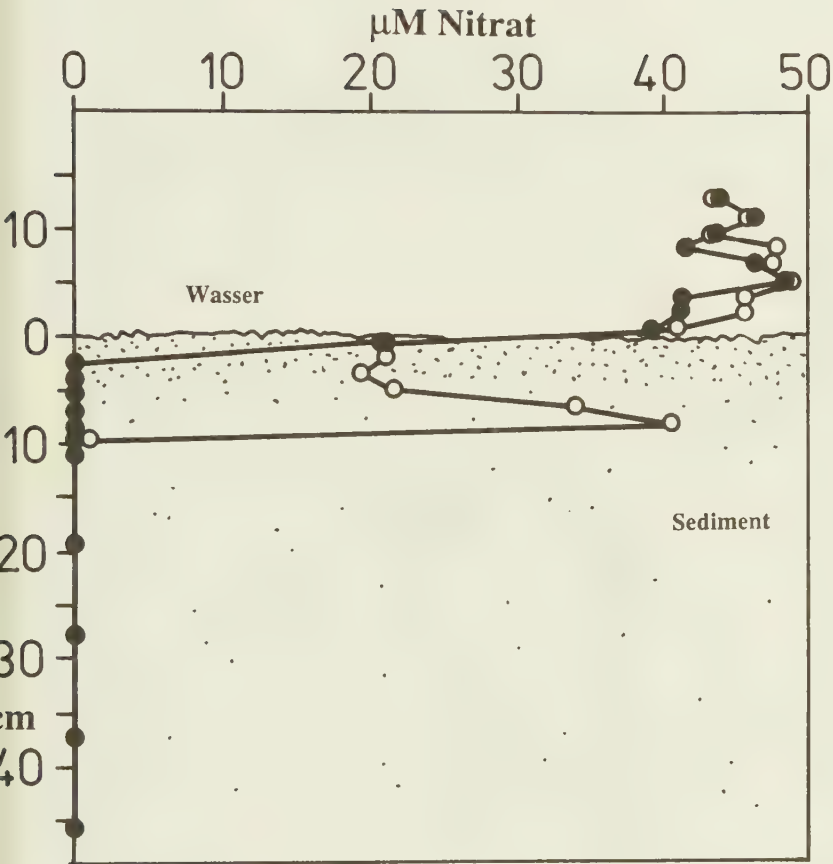


Abb. 49: Konzentrationstiefenprofile von Nitrat in zwei verschiedenen Sedimentformationen im Genfersee (5.7.83 / 250m).
O Graben; ● Sedimentkissen.

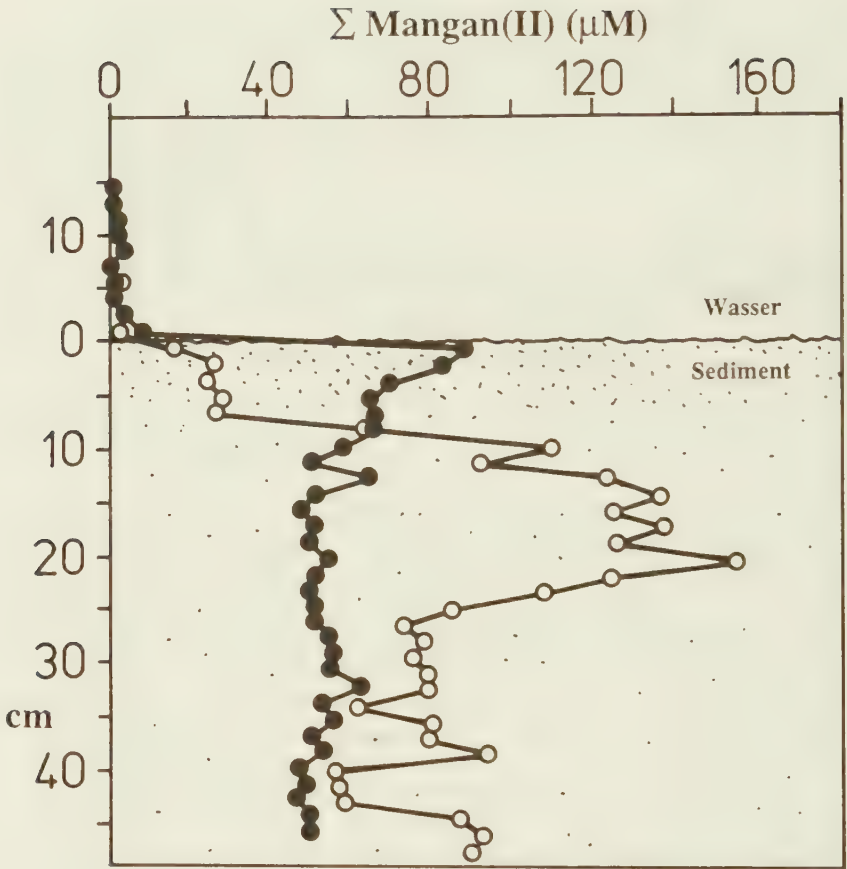


Abb. 50: Konzentrationstiefenprofile von Mangan(II) in zwei verschiedenen Sedimentformationen im Genfersee (5.7.83 / 250m).
O Graben; ● Sedimentkissen. $\Sigma \text{Mangan} = \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}(\text{OH})^+$.

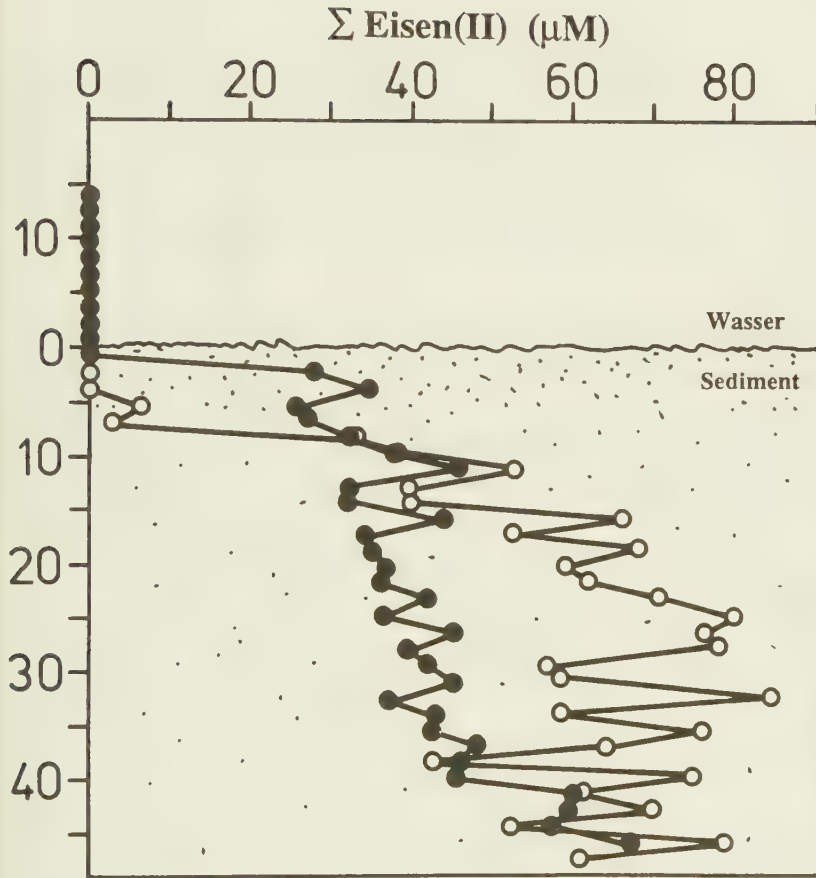


Abb. 51: Konzentrationstiefenprofile von Eisen(II) in zwei verschiedenen Sedimentformationen im Genfersee (5.7.83 / 250m).
O Graben; ● Sedimentkissen. $\Sigma \text{ Eisen} = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}(\text{OH})^+$.

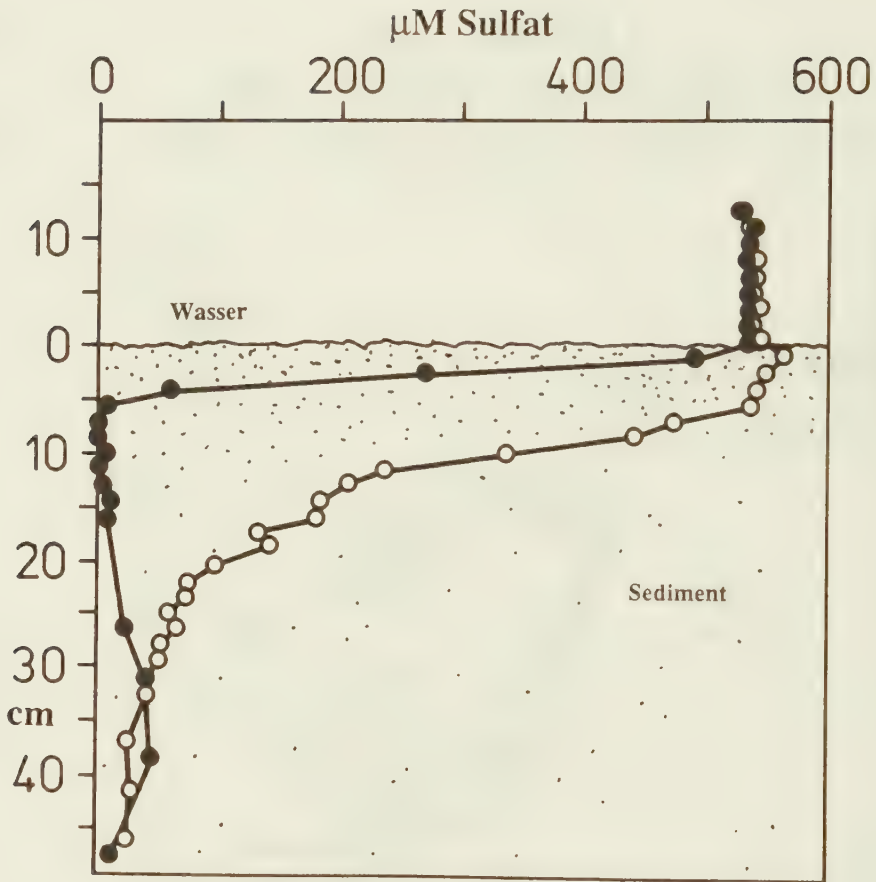


Abb. 52: Konzentrationstiefenprofile von Sulfat in zwei verschiedenen Sedimentformationen im Genfersee (5.7.83 / 250m).
O Graben; ● Sedimentkissen.

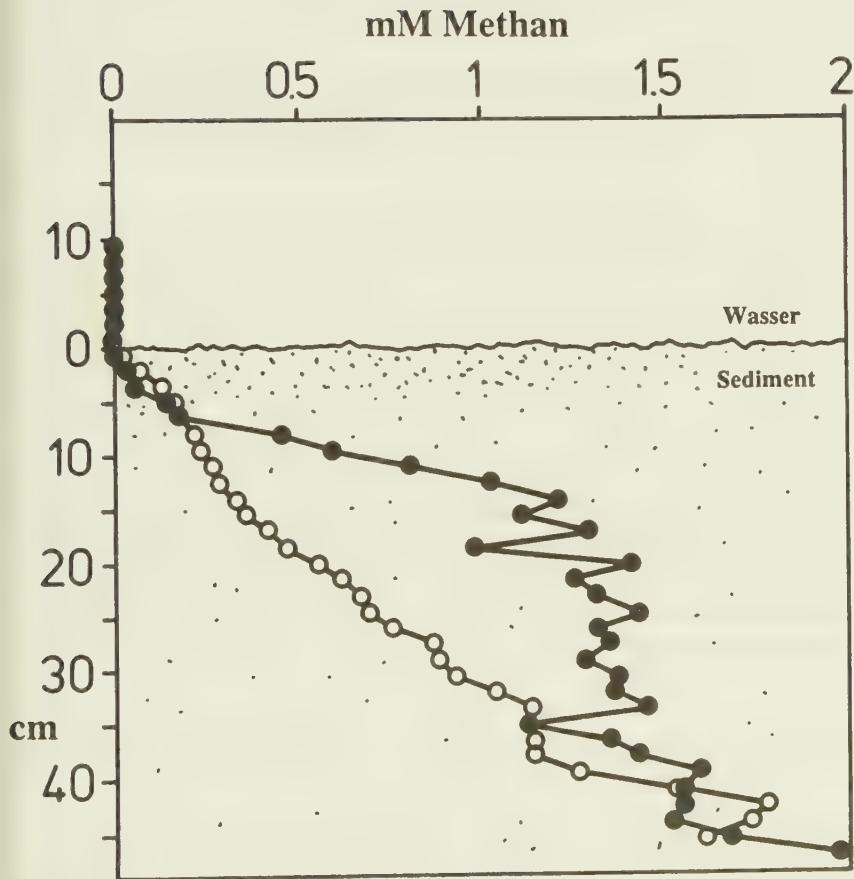


Abb. 53: Konzentrationstiefenprofile von Methan in zwei verschiedenen Sedimentformationen im Genfersee (5.7.83 / 250m).
O Graben; ● Sedimentkissen.

Bedingungen lag in den Gräben tiefer im Sediment im Vergleich zum Buckel, wo die RTZ nur wenige Millimeter unter der Sedimentoberfläche lokalisiert war.

Quantifizierte man den Transport durch Diffusion an der steilsten Stelle eines Stoffgradienten als Mass für den mikrobiellen Umsatz, so zeigte sich, dass in den Sedimenten der kissenartigen Erhöhungen höhere Aktivitäten zu finden waren als in den Gräbchen (Tab. 21).

	Diffusionsfluss ($\mu\text{Mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) für				
	NO_3^-	Mn^{2+}	Fe^{2+}	SO_4^{2-}	CH_4
Kissen	-125 ± 51 (4)	255 ± 85 (5)	31 ± 30 (5)	-653 ± 64 (5)	602 ± 411 (5)
Graben	-54 ± 21 (3)	106 ± 20 (4)	18 ± 9 (4)	-325 ± 65 (3)	198 ± 133 (4)

Tab. 21: Diffusionsflüsse verschiedener Komponenten an der steilsten Stelle des Konzentrationstiefenprofils als Mass für mikrobielle *in situ* Umsatzraten. Negative Werte bezeichnen den Verbrauch. Werte für die Porosität waren 0.90 für Kissen-, 0.82 für Grabensedimente. Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Anzahl Messungen.

Generell liess sich erkennen, dass die mikrobiellen Aktivitäten in den Sedimenten der Buckel zwei- bis dreimal höher waren als in den Sedimentformationen der Gräben.

Der erhöhte Gehalt von Oxidationsmitteln (v.a. Sauerstoff) in den obersten Schichten der Sedimente im Graben ermöglichte einen effizienteren Abbau der sedimentierten Biomasse durch aerobe Mikroorganismen und erklärt somit den geringeren Gehalt an organischem Material in dieser Sedimentformation. Durch den Eintrag von Sauerstoff ins Sediment werden mikrobiell katalysierte, anaerobe Redoxreaktionen in tiefer liegende Horizonte gedrängt. Der Grund für den grösseren Sauerstoffeintrag ist in der Bioturbation der obersten Sedimenthorizonte im Graben zu suchen. Trüsche und Barsch hielten sich bevorzugt dort auf und trugen mit ihren Schwänzelbewegungen zu einer erhöhten

Sauerstoffversorgung und zur Verfrachtung von partikulären Sedimentmaterial bei. MATISOFF et al., (1985) zeigten den Einfluss von Makrobenthos (Oligochaeten, Chironomiden-Larven) auf den Konzentrationsverlauf von verschiedenen redoxlabilen Substanzen im Porenwasser und belegten damit die Korrelation zwischen einem von der Aktivität von Mikroorganismen abhängigen Stoffgradienten und dem Vorhandensein von höheren Lebewesen im entsprechenden Sedimenthorizont.

Dass die Unterschiede der gemessenen Konzentrationstiefenprofile nicht auf verschieden grosse Reservoirs von bestimmten Komponenten im Festphasensediment zurückzuführen waren, wird in Tabelle 22 gezeigt. Die möglichen Oxidationsmittel Mangan(IV) und Eisen(III) lagen in der Sedimentmatrix im Vergleich zu ihren löslichen Spezies im Porenwasser in 1700 bis 15000facher Konzentration vor, sodass eine Limitierung aufgrund eines beschränkten Oxidationsmittelpotentials ausgeschlossen werden konnte. Im allgemeinen stellte man bei einer Extraktion von partikulärem Sedimentmaterial mit konzentrierter Salpetersäure Substanzmengen fest, die (mit Ausnahme des Siliciums) 1000 bis 15000fach verglichen mit dem Interstitialwasser erhöht waren. Die Tatsache, dass das Porenwasser einen sehr sensitiven Indikator für im Sediment ablaufende diagenetische Prozesse darstellt, wird somit untermauert (BERNER, 1980). Eine Verdopplung der Eisen(II)-Konzentration im Interstitialwasser würde einer Auflösung von nur 0.01% des in der Sedimentmatrix vorhandenen Eisens entsprechen. Würden nur Untersuchungen an der sedimentären Festphase vorgenommen, könnten diese geringen Änderungen quantitativ nicht erfasst werden.

Parameter	Graben			Buckel		
	feste Phase P_s (mg)	flüssige Phase P_l (mg)	P_s / P_l	feste Phase P_s (mg)	flüssige Phase P_l (mg)	P_s / P_l
Al	12800	<0.005	-	8900	<0.005	-
B	36	<0.004	-	20	<0.004	-
Ca	73100	34	2150	51100	42	1210
Cd	8	<0.002	-	7	<0.002	-
Co	132	<0.006	-	94	<0.006	-
Cr	448	<0.007	-	308	<0.007	-
Cu	345	<0.005	-	208	<0.005	-
Fe	10100	0.8	12630	7290	0.5	14580
Hg	51	<0.005	-	34	<0.005	-
K	4150	0.7	5930	3320	1.3	2560
Li	174	<0.004	-	130	<0.004	-
Mg	10300	4.3	2400	6540	6.8	960
Mn	7680	2.6	2950	8350	4.9	1700
Mo	37	<0.003	-	27	<0.003	-
Na	6270	2.4	2610	4510	3.1	1450
Ni	697	<0.01	-	482	<0.01	-
P	5370	2.5	2150	6820	3.3	2070
Pb	558	<0.03	-	456	<0.03	-
S	14490	2.4	6040	11880	3.1	3831
Si	497	14	36	545	10	55
Sn	120	<0.01	-	83	<0.01	-
Zn	1240	<0.001	-	1070	<0.001	-

Tab. 22: Durchschnittliche Konzentration einzelner Elemente in einem dm^3 Sediment bei einem Wassergehalt von 65% im Graben und 78% auf dem Buckel und einem spezifischen Gewicht der Festphase von 2.65 g/cm^3 (HAKANSON & JANSSON, 1983). Die Komponenten der Festphase wurden mit konzentrierter Salpetersäure extrahiert.

Die Verschiebung der RTZ in tiefere Sedimentschichten hat Konsequenzen auf die Art und die Lokalisierung mikrobieller Prozesse im Sediment und daraus folgend auf das Nährstoffrückhaltevermögen der beiden Sedimenttypen und die Nährstoffflüsse durch die Sediment-Wasser-Grenze. Ausschlaggebend für die Kontrolle der chemischen Zusammensetzung des hypolimnischen Tiefenwassers ist der Transport aufgrund der Diffusion gelöster Komponenten durch die Sediment-Wasser-Übergangszone aus dem Sediment heraus bzw. ins Sediment hinein (HAMMOND et al., 1985). Stoffgradienten in einem System implizieren Stofftransporte durch Diffusion in Richtung niedriger Konzentrationen der entsprechenden Komponente. Das Ausmass und die Grösse des Transportes ist proportional zur Steilheit des Gradienten (siehe Teil 6). Aus den gemessenen Tiefenprofilen geht hervor, dass in den Sedimenten der Kissenstrukturen steilere Stoffgradienten als in den Grabensedimenten auftreten. Die Diffusionsflüsse von gelösten Stoffen durch die Sediment-Wasser-Übergangszone sind also erhöht.

Das Ausmass des Austausches von gelösten Komponenten durch die Sedimentoberfläche zeigt grosse Variationen auf flächenmässig engstem Raum (Abb. 54). Die Sedimente der Gräben weisen aufgrund der niedrigen Diffusionsflüsse ein gesteigertes Nährstoffrückhaltevermögen auf. Auf den Kissen finden bedeutend aktivere Austauschprozesse zwischen Sediment und Wasser statt als in den Vertiefungen dazwischen. Auf kleinstem Raum (Meter-Massstab) sind horizontale Inhomogenitäten in der Beschaffenheit der Sedimente und in der Ausprägung von mikrobiell katalysierten Redoxreaktionen festzustellen, welche ihre Konsequenzen auf die Kontrolle und Regulation der Stofftransporte durch die Sediment-Wasser-Übergangszone haben. Es ist deshalb unzulässig, aufgrund eines Konzentrationstiefenprofils einer Substanz im Interstitialwasser eine quantitative Extrapolation auf bio- oder geochemische Reaktionen dieser Komponente im gesamten aquatischen Ökosystem vorzunehmen! Das Wissen um die grossen biogeochemischen Unterschiede innerhalb kleiner Flächenausschnitte im Seeboden muss deshalb zu einer gewissen Vorsicht führen beim Interpretieren von experimentellen Ergebnissen und Beobachtungen an Sedimentproben, die vom Schiff aus von der Wasseroberfläche "blind" genommen wurden. Die ausgeprägte Horizontal- und Vertikalstruktur von Oberflächensedimenten erschwert eine experimentelle, aber auch modellmässige Bearbeitung dieses mikrobiellen Ökosystems.

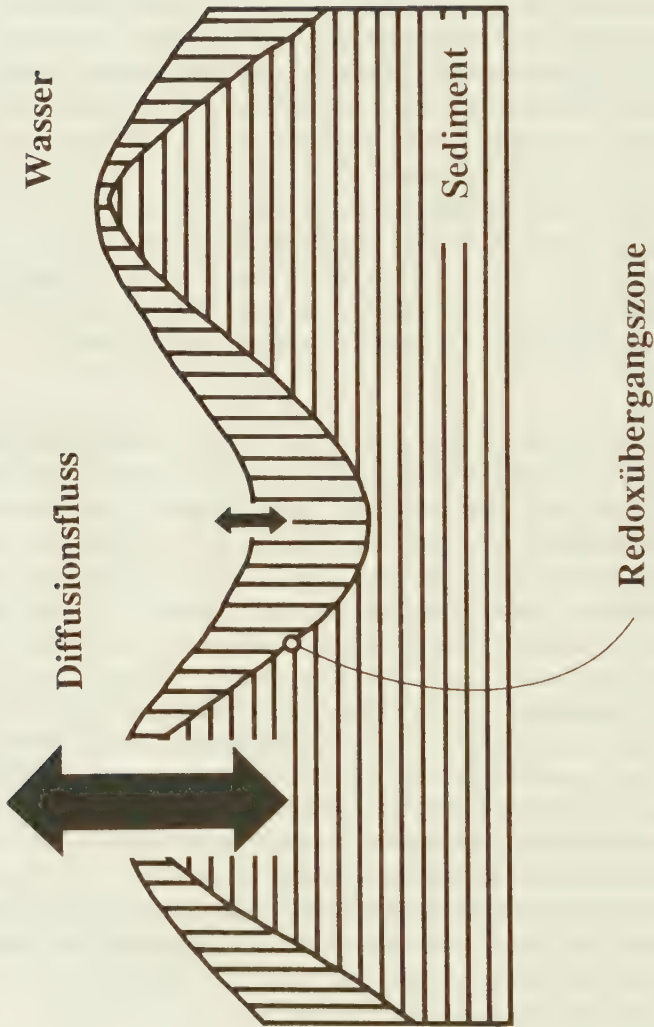


Abb. 54: Variationen des durch Diffusion bedingten Transportes von gelösten Substanzen durch die Sediment-Wasser-Übergangszone.

b) Grossräumige Inhomogenitäten in Sedimenten des Zürichsees

Die drei Probenahmestellen im Zürichsee (Abb. 55) sind durch verschiedene Sedimentstrukturen bzw. unterschiedliche Sedimenttypen charakterisiert, welche die metabolische Vielfalt von Abbaureaktionen unter anoxischen Bedingungen reflektieren (siehe Teil 3):

Wollishofen	Oxische Sedimente.
Küsnacht	Grossflächige <i>Beggiatoa</i> -Überdeckung über anoxischen Ablagerungen.
Thalwil	Saisonal bedingte Anaerobiose des sedimentnahen Tiefenwassers und damit verbundene faulschlammartige Konsistenz des anoxischen Sedimentes.

Gemeinsam ist allen Sedimenttypen und Sedimentformationen, dass Mikroorganismen die **aktiven Komponenten** darstellen, die Expression ihrer Aktivitäten aber räumliche Unterschiede in vertikaler und horizontaler Richtung aufweist. Die visuellen Erscheinungen können als Indikator für gewisse mikrobielle Prozesse an der Sediment-Wasser-Grenze angesehen werden und die Beurteilung der Ausprägung biogeochemischer Mechanismen in den obersten Sedimentschichten ermöglichen. So deuten z.B. helle, graue bis braune Sedimentoberflächen auf **oxidierte Sedimente** mit einem geringen Gehalt an organischem Material hin. Schwarze Sedimentoberflächen implizieren stark reduzierte Bedingungen, wie sie in Seen mit einem anoxischen Hypolimnion anzutreffen sind. Aus dem Auftreten von Massenentwicklungen von *Beggiatoa*-Arten lassen sich geringe Sauerstoffkonzentrationen im sedimentnahen Tiefenwasser und die Existenz von freiem Sulfid im Porenwasser ableiten (MORTIMER, 1941; MORTIMER, 1942; HANSELMANN et al., 1984).

An drei ausgewählten Parametern soll der Unterschied zwischen **oxischen** (Wollishofen) und **anoxischen** Sedimenten (Thalwil) deutlich werden.

Mangan	Indikator für die Mobilisierung von reduzierten Komponenten ins Porenwasser unter anoxischen Bedingungen. Modellsubstanz für die Diffusion von reduzierten Substanzen durch die Sediment-Wasser-Übergangszone ins überstehende Wasser.
---------------	--

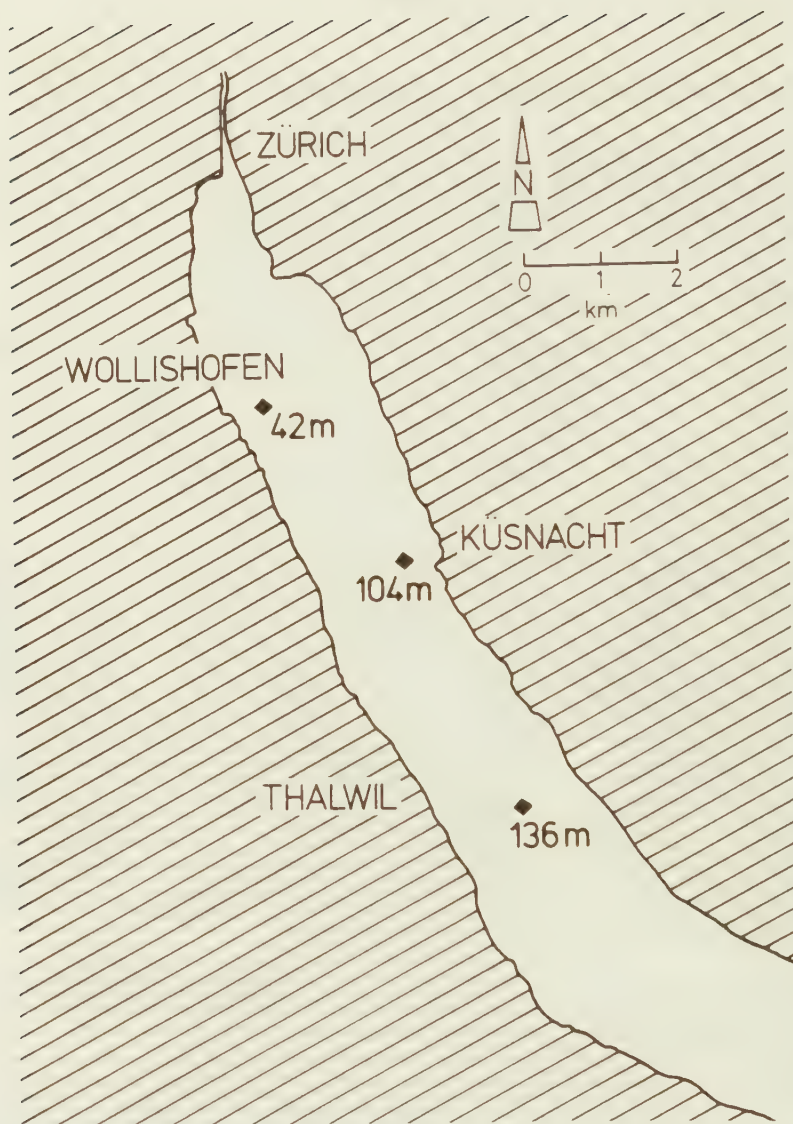


Abb. 55: Probenahmestellen im Zürichsee.

Sulfat	Beispiel eines möglichen Elektronenakzeptors beim anaeroben Abbau von organischem Material.
Methan	Mögliches Endprodukt des anaeroben Abbaus. Indikator für die Mineralisierung von organischem Material.

In den oxischen, wenig reduzierten Sedimenten vor Wollishofen fand man relativ kleine Konzentrationen an gelöstem Mangan(II), was den Schluss einer geringen Aktivität von manganreduzierenden Prozessen erlaubte (Abb. 56). Die Probenahmestelle lag direkt neben dem Ansaugseih der Seewasseraufsaugung Horn gasse in Wollishofen. Um eine mögliche Verstopfung und Blockierung der Wasserleitung durch Wandermuscheln (*Dreissena*) zu verhindern, ist eine Chlorierungsleitung parallel zur Fassung sleitung gelegt worden. Der Effekt dieser Wasserchlorierung auf die sedimentäre Mikroflora in der nächsten Umgebung der Wasseraufsaugung ist unbekannt.

Im Vergleich zu den Sedimenten vor Wollishofen liessen sich in den profundalen Sedimentformationen an der tiefsten Stelle vor Thalwil hohe Mangan(II)-Konzentrationen messen (Abb. 56). Deutlich war das Auftreten eines Aktivitäts- bzw. Reduktionshorizontes erkennbar. Die Abnahme von Mn^{2+} mit der Tiefe unterstützte die Vermutung einer Manganmineral-Bildung (z.B. Rhodochrosit). Das Vorkommen von anoxischen Bedingungen im sedimentnahen Tiefenwasser wurde einerseits bestätigt durch die visuelle Feststellung von rot-braunem, partikulärem Material (Mangan- und Eisenoxide), welches die Sichtweite aus dem Beobachtungsfenster des Tauchbootes auf etwa einen halben Meter einschränkte, andererseits durch das Auftreten von gelöstem, reduziertem Mangan(II) im Wasserkörper (Abb. 56). Eine Mobilisierung und Rücklösung von reduzierten Verbindungen aus dem Sediment bedingt durch mikrobielle Katalyse war offensichtlich.

Die obersten 5 bis 10 cm schienen in den oxischen Sedimenten vor Wollishofen der Ort der Sulfatreduktion zu sein (Abb. 57). Unter dieser Sedimentschicht war Sulfat bis auf eine geringe Hintergrundkonzentration aufgebraucht. Durch die reduzierten Verhältnisse in den profundalen Sedimenten verschob sich die Reduktionszone gegen die Sedimentoberfläche und war in den obersten 3 bis 5 cm lokalisierbar (Abb. 57).

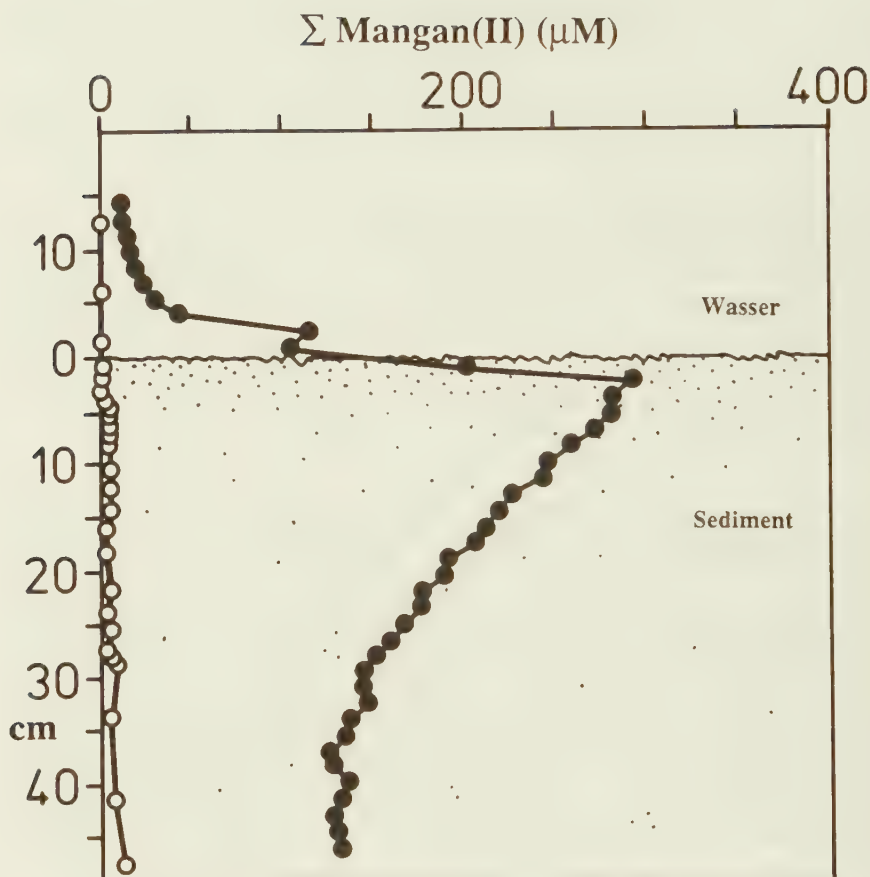


Abb. 56: Konzentrationstiefenprofile von Mangan(II) im Sediment des Zürichsees. $\Sigma \text{Mangan} = \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}(\text{OH})^+$. O Wollishofen (26.5.84 / 42m); ● Thalwil (24.5.84 / 136m).

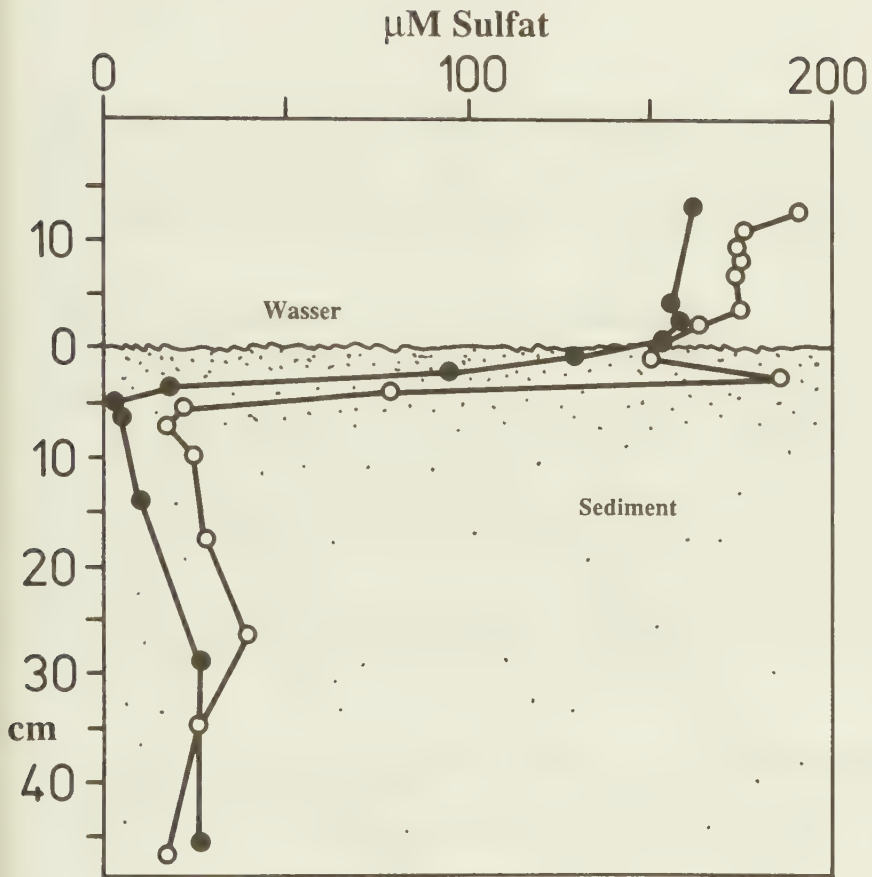


Abb. 57: Konzentrationstiefenprofile von Sulfat im Sediment des Zürichsees. O Wollishofen (26.5.84 / 42m); ● Thalwil (24.5.84 / 136m).

Eine Sulfatreduktion im hypolimnischen Tiefenwasser wurde hier nicht festgestellt, obwohl einige wenige Hinweise auf einen solchen Mechanismus existieren (INGVORSEN & BROCK, 1982). Generell wird eine Assoziation der sulfatreduzierenden Aktivität mit partikulärem Material der Sedimentmatrix angenommen.

Aufgrund der oxidierten Bedingungen in den Sedimenten vor Wollishofen erwartete man im Vergleich zur Probenahmestelle vor Thalwil nur geringe Methankonzentrationen, was durch die Aufnahme eines Tiefenprofils bestätigt wurde (Abb. 58). Der Gehalt an gelöstem Methan im Porenwasser stieg mit zunehmender Tiefe an. Ein Produktionshorizont war nicht lokalisierbar. Die Methankonzentrationen im Interstitialwasser an der tiefsten Stelle im Zürichsee zeigten viel höhere Werte (Abb. 58) und deuteten somit auf reduzierte Bedingungen bzw. höhere Methanbildungsraten hin. Wie schon beim Mangan beobachtete man gelöstes Methan im sedimentnahen Tiefenwasser, was die anoxischen Bedingungen in dieser Zone des Hypolimnions bestätigte. Wiederum trat der Einfluss mikrobieller Reaktionen auf die Rücklösung von Substanzen und die Freisetzung von Abbauprodukten aus dem Sediment deutlich zu Tage.

Die Quantifizierung des durch Diffusion bedingten Flusses der drei Komponenten Mangan, Sulfat und Methan durch die Sediment-Wasser-Übergangszone beleuchtet die prinzipiellen Unterschiede der beiden Probenahmestellen (Tab. 23).

Parameter	Diffusionsflüsse ($\mu\text{Mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) an der Probenahmestelle	
	Wollishofen	Thalwil
Mn^{2+}	0	-146
SO_4^{2-}	50	122
CH_4	-102	-1425

Tab. 23: Diffusionsflüsse durch die Sediment-Wasser-Grenze bei 5 °C. Für die Porosität wurde ein Wert von 0.9 angenommen. Negative Werte bezeichnen Fluxe aus dem Sediment heraus.

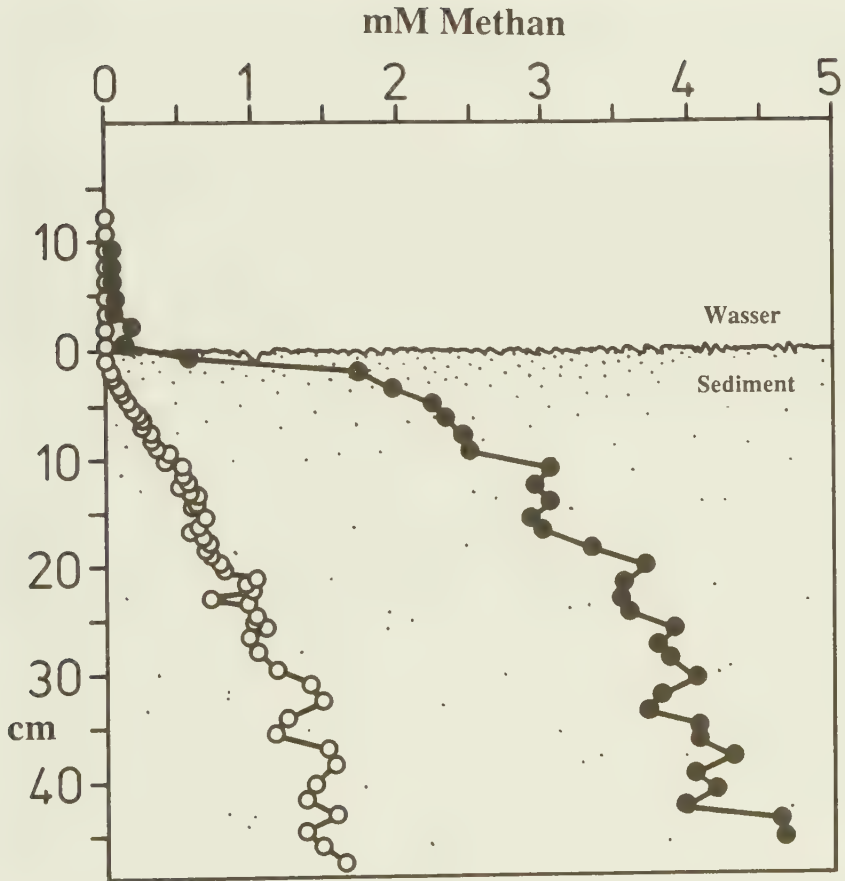


Abb. 58: Konzentrationstiefenprofile von Methan im Sediment des Zürichsees. O Wollishofen (26.5.84 / 42m); ● Thalwil (24.5.84 / 136m).

Rücklösungs- und Freisetzungsprozesse laufen an der tiefsten Stelle im Zürichsee mit grösserer Intensität ab.

Die Porenwasserzusammensetzung an den beiden Probenahmestellen Wollishofen (42 m) und Thalwil (136 m) zeigt bezüglich den drei Beispielen Mangan, Sulfat und Methan deutliche Unterschiede. Bedingt durch erhöhte bakterielle Aktivitäten im anoxischen faulschlammartigen Sediment vor Thalwil kommt es zu grösseren Rücklösungs- und Freisetzungsprozessen von Substanzen aus dem Sediment, verglichen mit der Stelle vor Wollishofen. Aber auch diffusive Transportvorgänge ins Sediment hinein (z.B. von Sulfat) zeigen im Vergleich höhere Raten.

Vor Küsnacht traf man in 104 m Tiefe auf ausgedehnte *Beggiatoa*-Matten, die zur Zeit der Beprobung (28.9.84) ein flockenartiges Erscheinungsbild zeigten. Zwischen den einzelnen *Beggiatoa*-Haufen (Ø 5 bis 10 cm) war die "nackte" Sedimentoberfläche zu erkennen. An verschiedenen Stellen traten jedoch, möglicherweise bedingt durch einen erhöhten Eintrag an organischem Material (toter Fisch, abgestorbene Blätter, usw.), geschlossene Matten (Ø 50 bis 100 cm) auf, die auf lokal erniedrigte Sauerstoff- und erhöhte Sulfidkonzentrationen hindeuteten. Arten von farblosen Schwefelbakterien (Sulfidoxidierer) der Gattung *Beggiatoa* findet man im allgemeinen in ausgedehnten Matten, welche die Sedimentoberfläche schleierartig überziehen (KUENEN, 1975). Aufgrund ihrer metabolischen Fähigkeiten sind diese Organismontypen auf freies Sulfid und für die Oxidation desselben auf molekularen Sauerstoff angewiesen. Ihr Lebensraum ist also auf einen schmalen Horizont an der Sedimentoberfläche (oder knapp darunter) beschränkt, wo sich Sauerstoff und Sulfidgradient überschneiden. Diese Zone ist oft nur 50 µm dick. (JÖRGENSEN & REVSBECH, 1983). Entsprechend dem Sauerstoffgehalt im Hypolimnion zeigt *Beggiatoa* ein negatives Taxisverhalten bezüglich Sauerstoff, was im äusseren Erscheinungsbild der Bakterienmatten zum Ausdruck kommt (MÖLLER et al., 1985). Durch die Fähigkeit auf festen Oberflächen zu gleiten, ziehen sich die Matten bei erhöhtem Eintrag von Sauerstoff an der Sedimentoberfläche zu flockenartigen Gebilden zusammen und verschwinden schliesslich bei vergrössertem Sauerstoffeintrag ganz im Sediment (MÖLLER et al. 1985).

Ein Vergleich zwischen einer Probenahmestelle in einer geschlossenen Matte und einem Ort, wo nur flockige Strukturen zu erkennen waren, ergab deutliche Unterschiede bezüglich dem Gehalt an freiem Sulfid (Abb. 59). Hohe Sulfidgehalte im Porenwasser erlaubten das Wachstum von dichten Bakterienmatten. Erhöhte lokale Sulfidkonzentrationen entstanden möglicherweise durch vergrößerte Mineralisierungsaktivitäten hervorgerufen durch einen lokalen Eintrag von organischem Material. *Beggiatoa* trägt wesentlich zur biologischen Oxidation von sedimentbürtigem Sulfid bei. Durch diese Filterwirkung leisten diese Organismen einen nicht zu unterschätzenden Beitrag zur Entgiftung des Wasserkörpers von Sulfid. *Beggiatoa*-Matten funktionieren als biologische Diffusionsbarrieren an der Sediment-Wasser-Übergangszone. Unter ausgewogenen Sauerstoff- und Sulfidverhältnissen oxidieren sie das gesamte sedimentbürtige Sulfid. Der Wasserkörper bleibt sulfidfrei. Dies war an gewissen Stellen im Zugersee der Fall (Abb. 60). Bei hohen Sulfid-Produktionsraten und der damit verbundenen Anaerobiose im Hypolimnion ist eine Etablierung von *Beggiatoa*-Matten an der Sedimentoberfläche verunmöglicht. Der eutrophe Rotsee zeigte in gewissen Jahreszeiten ein solches Erscheinungsbild (Abb. 60). Das im Hypolimnion gebildete Sulfid diffundierte im anaeroben Wasserkörper einerseits bis in eine Zone, wo es durch phototrophe planktonische Schwefelbakterien oxidiert wird, andererseits wurde es im Sediment (chemisch oder biologisch) verbraucht.

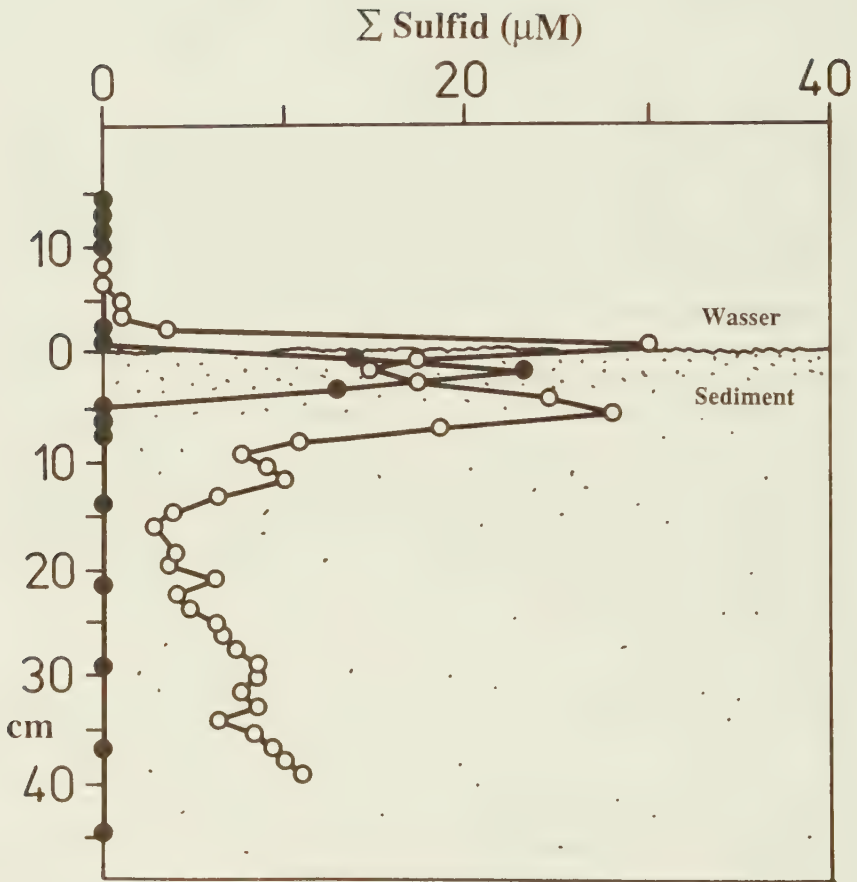


Abb. 59: Konzentrationsprofile von Sulfid im Sediment des Zürichsees (28.9.84 / 104 m Tiefe).

O Sedimentoberfläche mit einer dichten *Beggiatoa*-Matte bedeckt;

● Sedimentoberfläche nur teilweise belegt (einzelne Flocken);

Σ Sulfid = H_2S + HS^- + S^{2-} .

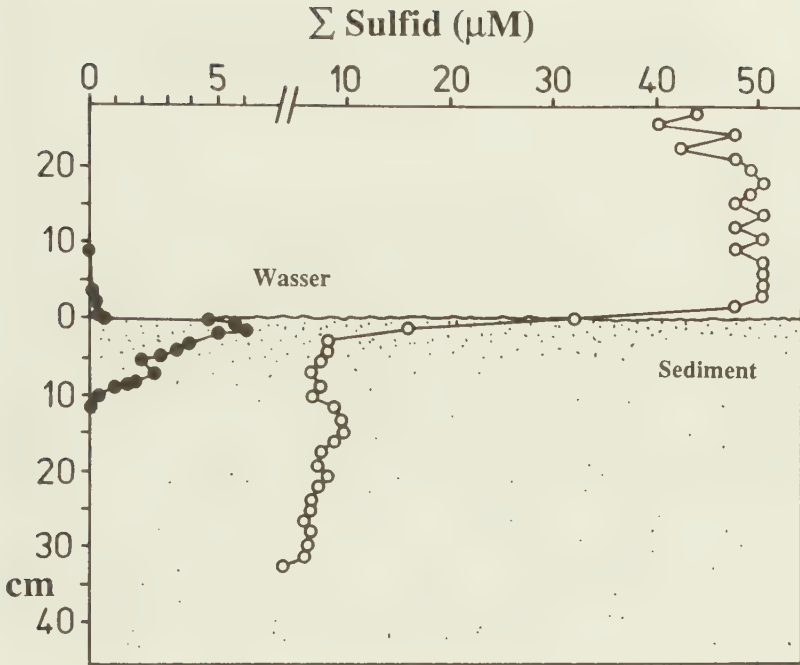


Abb. 60: Konzentrationstiefenprofile von Sulfid im Sediment des Zugersees und des Rotsees. O Rotsee (4.10.82 / 14m) ● Zugersee (Febr. 84 / 35m) $\Sigma \text{Sulfid} = \text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-}$.

Teil 8: *IN SITU* MANIPULATIONEN IN SEESEDIMENTEN ZUR VERÄNDERUNG BAKTERIELLER REAKTIONSMUSTER

Zusammenfassung

Generell besitzen Süßwasserseen niedrige Sulfatkonzentrationen (z.B. Genfersee 500 μM , Zürichsee 150 μM). Die *in situ* Zugabe von Sulfat über einige Monate mit Hilfe eines im Sediment implantierten Gipspfahls, einer auf der Sedimentoberfläche abgesetzten Gipsplatte oder durch die Auflösung von ausgebrachtem Gipsgestein bewirkt die Aufhebung der Limitierung dieses Oxidationsmittels. Damit verknüpft ist die Stimulierung des Metabolismus sulfatreduzierender oder fermentierender Bakterien. Erhöhte Acetat- und Propionatkonzentrationen im Porenwasser als Zwischenprodukte der anaeroben Biomasse-Mineralisierung sind die Folge. Die Reduktion von Eisen(III) und Mangan(IV) wird gesteigert, während die interstitiellen Methankonzentrationen sinken. Dies kann als Indikator für eine kompetitiv unterdrückte Methanogenese und/oder für eine anaerobe Methanoxidation mit Sulfat als Elektronenakzeptor angesehen werden. Durch das Einführen von gezielten Störungen (Perturbationen) ins Sediment, wie die Zufuhr von zusätzlichen Oxidationsmitteln (Sulfat), ist der *in situ* Wechsel von einem methanogenen Ökosystem zu einem sulfatreduzierenden möglich.

Einleitung

Das chemische Milieu von Oberflächensedimenten in aquatischen Ökosystemen wird geprägt durch ein komplexes System von Substanzgradienten, die sich aus mikrobiellen Aktivitäten und der Limitierung an verfügbaren Oxidationsmitteln für den anaeroben Abbau von Biomasse ergeben. Aufgrund gezielter *in situ* Störungen und Manipulationen der Sedimente sollte es zu vorhersagbaren Veränderungen der mikrobiellen Aktivitäten kommen, die den Abbau von organischem Material bestimmen. Aus den sich ergebenden Änderungen der bakteriellen Reaktionsmechanismen lässt sich belegen, dass die Abbausequenz biologisch bedingt ist und die Organismen die Fähigkeit besitzen, auf veränderte Umweltbedingungen zu reagieren. Durch die Zufuhr von zusätzlichen Oxidationsmitteln ins Sediment kann die Limitierung an Elektronenakzeptoren

aufgehoben und der bakterielle Metabolismus unter *in situ* Bedingungen stimuliert werden. Unter natürlichen Bedingungen sind solche Situationen der zusätzlichen Zufuhr von Oxidationsmitteln (hier Sulfat) in Süsswassersystemen auf spezielle geologische Verhältnisse wie z.B. sulfathaltige Muttergesteine (DEL DON, 1986) oder auf anthropogene Einflüsse (Abwasser aus Erzminen; HERLIHY & MILLS, 1985) zurückzuführen. In marinen Systemen kann es in Salzsümpfen oder Salinen, bedingt durch die Evaporation von Wasser, zu erhöhten Konzentrationen von Sulfat und damit zu einer potentiellen Stimulation der Sulfatreduzenten kommen (KLUG et al., 1985). Die Zugabe von Sulfat kann zu einer Stimulation der sulfatreduzierenden Bakterien führen und den Metabolismus der Methanogenen, welchen im allgemeinen eine dominierende Rolle in Süsswassersedimenten zukommt, hemmen (WINFREY & ZEIKUS, 1977; FREA, 1984). Sedimenten des Genfersees wurde unter *in situ* Bedingungen Sulfat zugeführt. Ziel der Sulfatfütterungsexperimente war einerseits eine **Aufhebung der Oxidationsmittel-Limitierung** und die **Stimulation der Sulfatreduktion** unter *in situ* Bedingungen, andererseits die ***in situ* Umwandlung eines methanogenen Ökosystems in ein sulfatreduzierendes**. Die Bedeutung der mikrobiellen Vertikalstrukturierung von Oberflächensedimenten und der damit verknüpften Prozessfolge des anaeroben Abbaus von organischem Material unter oxidationsmittel-limitierten Verhältnissen kann durch *in situ* Manipulationen zur Änderung von bakteriellen Reaktionsmustern besonders deutlich hervorgehoben werden.

Material und Methoden

Alle wasseranalytischen Methoden wurden gemäss den in Teil 3 beschriebenen Techniken durchgeführt.

Den Sedimenten des Genfersees in 250 m Tiefe (Kissen-Graben-Struktur) wurden zusätzliche Oxidationsmittel (Sulfat) unter *in situ* Verhältnissen zugeführt. Dies erfolgte auf drei Arten:

- Aus käuflichem Baugips wurde ein 6 x 6 x 70 cm grosser Gipspfahl gegossen, der mit Hilfe des Manipulierarms 35 cm tief im Sediment implantiert und dort für eine bestimmte Zeit (4 bis 13 Monate) inkubiert wurde (Abb. 61). Die langsame Auflösung des Gipses bewirkte eine konstante Zufuhr von Sulfat in

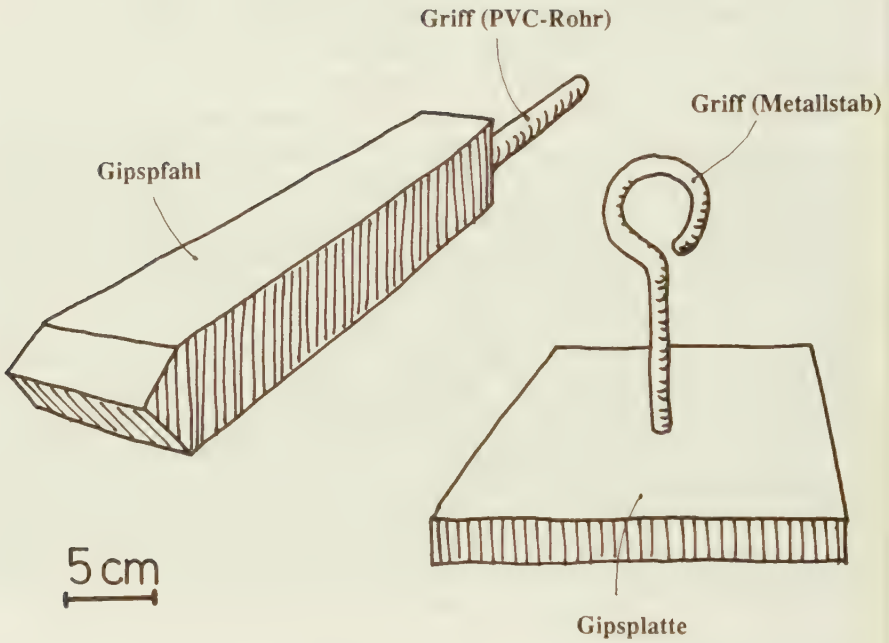


Abb. 61: Pfahl und Platte aus Baugips für die *in situ* Zufuhr von Sulfat zum Sediment.

Sedimenthorizonte, die unter natürlichen Bedingungen sulfatarm sind. Die Fütterung erfolgte bei horizontaler Diffusion in allen Tiefen gleichzeitig. Das Experiment wurde dreifach durchgeführt. Als Kontrolle diente jeweils eine ungestörte Experimentierstelle.

- Um eine grössere Sedimentfläche mit Sulfat zu versehen und damit eine Oberflächenfütterung zu erreichen, wurde aus Baugips eine 3 x 30 x 30 cm grosse Gipsplatte gegossen (Abb. 61) und auf der Sedimentoberfläche abgesetzt. Der Gips löste sich langsam auf, drang ins Sediment ein und versorgte die obersten Sedimentschichten durch vertikale Diffusion mit Sulfat, welches in seiner Konzentration den *in situ* Gehalt um ein Mehrfaches überstieg. Als Kontrolle wurde eine gleich grosse Sedimentfläche mit einer Plexiglasplatte abgedeckt, um die Zufuhr einerseits von Sauerstoff und andererseits von sedimentierendem Material zu unterbinden. Aufgrund der morphologischen Sedimentstruktur und der begrenzten räumlichen Ladekapazität des Tauchbootes, war es nicht möglich, eine grössere Sedimentfläche mit festem Gips zu überdecken.
- Aus diesem Grund wurden 70 kg gemahlene Gipssteine (Korngrösse ~ 1 cm, aus Gipsgrube Ennetmoos bei Stans, NW) auf die Sedimentoberfläche ausgebracht, um die Zufuhr von Sulfat über eine grössere Ausdehnung zu ermöglichen. Mit Hilfe eines Kunststoffringes wurde eine Experimentierfläche von ungefähr 5 m² abgegrenzt. Der Ring bestand aus zwei PVC-Stützringen, zwischen denen eine 30 cm hohe und 8 m lange Plastikfolie gespannt wurde (Abb. 62). Das ganze System wurde durch zwei Auftriebskörper gestützt. Mit dem Greifarm wurde das "Bassin" auf die Sedimentoberfläche abgesetzt und die Experimentierfläche damit definiert. An der Aussenseite des Tauchbootes wurde ein Rohr (Länge 80 cm, Ø 25 cm) in senkrechter Richtung angebracht, das auf der Oberseite einen gelochten Deckel, auf der Unterseite ein konisches Ansatzstück besitzt, welches mit einem Ventil geschlossen werden kann. Man schüttete das Gipsgestein vor dem Abtauchen in das Rohr und transportierte es auf den Seegrund. Nach Betätigen des Ventils wurde das Gestein über einen 1.75 m langen, flexiblen Gummischlauch (Ø 10 cm), der mit dem Manipulierarm ergriffen werden konnte, auf die Sedimentoberfläche ausgebracht. Durch gleichförmige Pendelbewegungen des Greifarms war eine relativ homogene Übersichtung des Sedimentes mit Gipssteinen gewährleistet. Das Gestein ist langsamen Auflösungsprozessen unterworfen. Durch den 30 cm hohen Rand des

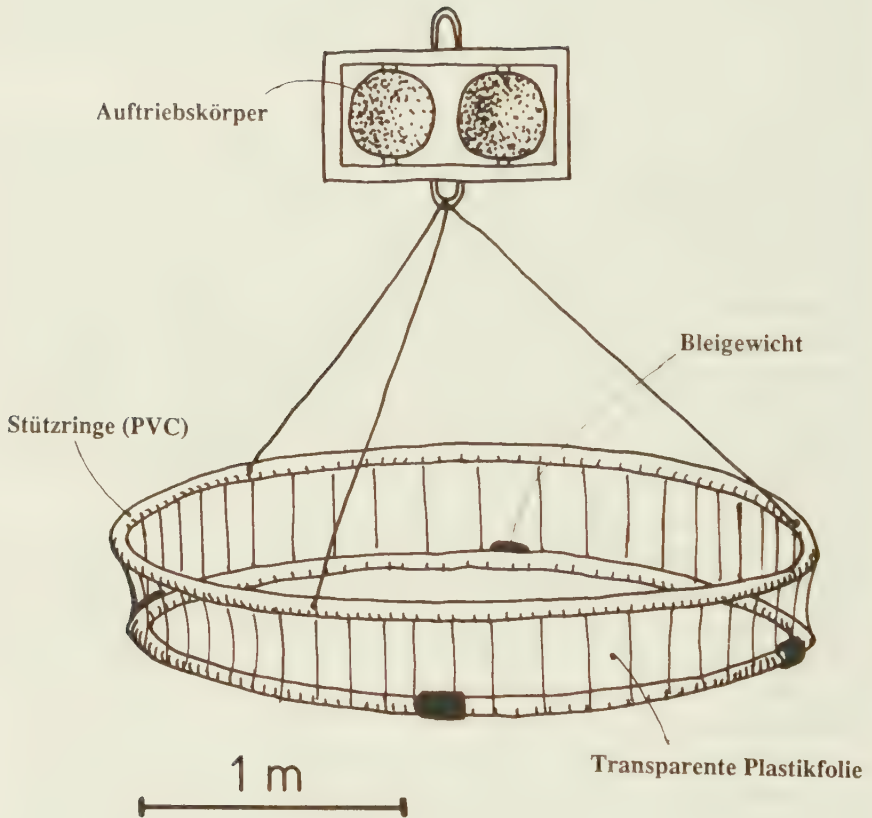


Abb. 62: Abgrenzung einer Experimentierfläche ("Bassin") auf der Sedimentoberfläche.

"Experimentierbassins" wurde eine laterale Diffusion des sulfathaltigen Wassers weitgehend verhindert. Als Kontrolle diente eine Stelle ausserhalb des "Bassins", die keiner zusätzlichen Zufuhr von Oxidationsmitteln ausgesetzt war.

Alle Sulfatfütterungen erfolgten auf den kissenartigen Erhöhungen der Sedimente, da sich diese durch besonders starke Oxidationsmittel-Zehrungsraten auszeichneten (siehe Teil 7).

Nach einer bestimmten Inkubationszeit, die eine (allerdings nicht vollständige) Auflösung der verschiedenen Gipstypen garantierte, wurden mit dem DPS Interstitialwasserproben entnommen und die gemessenen Parameter mit denjenigen der entsprechenden Kontrollstelle verglichen. Es wurde dabei die Gipsplatte nach einer Dauer von 13 Monaten von der Sedimentoberfläche weggenommen und durch eine solche ersetzt, die mit einem Schlitz versehen war, um das Einführen eines DPS zu ermöglichen.

Mit einem DPS wurde nach einer Inkubationszeit des Gipspfahles von 13 Monaten in einem Abstand von 10 bis 20 cm parallel zum Pfahl Porenwasserproben entnommen. Bei der Wiederholung des Experimentes betrug die Inkubationszeit des Gipses 4 Monate.

Aus dem Experimentierfeld wurde von einer Region, wo das Gestein noch nicht vollständig aufgelöst war, mit dem DPS Interstitialwasser gewonnen. Die Zeit, in welcher der Gips Auflösungsprozessen unterworfen war, betrug 4 Monate.

Resultate und Diskussion

Eine Analyse der Festphasensubstanz der für die *in situ* Fütterung eingesetzten Gipstypen ergibt, dass neben Calcium und Sulfat als Hauptkomponenten nur noch Magnesium in signifikanten Mengen vorhanden ist (Tab.24). Aluminium, Eisen, Kalium, Natrium findet man in Spuren. Als entsprechende (aber nicht quantifizierte Anionen) kommen Chlorid, Silicat und vor allem Carbonat bzw. Hydrogencarbonat in Frage.

	Prozentuale Zusammensetzung von	
	Baugips	Gipsgestein
Calcium	47.8	46.5
Magnesium	2.0	3.0
Natrium	0.05	0.6
Aluminium	0.05	0.03
Eisen	0.02	0.03
Kalium	0.1	0.1
Sulfat	40.9	42.7
andere	9.1	7.3

Tab. 24: Anteil verschiedener Komponenten in % des Trockengewichts an der Matrix der für die *in situ* Fütterung von Sulfat verwendeten Gipstypen nach einem Aufschluss in 5 %iger Salpetersäure (nach HÖHENER, 1986).

Es zeigte sich, dass weder im natürlichen Gipsgestein, noch im käuflichen Baugips Komponenten vorhanden waren, die aufgrund ihrer Toxizität (Schwermetalle) und Mengen zu einer Hemmung der bakteriellen Aktivitäten führen könnten.

Abb. 63 demonstriert den Effekt der Sulfat-Zufuhr mit den beschriebenen Methoden auf die *in situ* Sulfatkonzentration. Die langsame Auflösung des Gipses bewirkte eine Erhöhung der aktuellen Sulfatgehalte im Interstitialwasser und hob damit die Oxidationsmittel-Limitierung auf. Akkumuliertes organisches Material konnte mit Sulfat

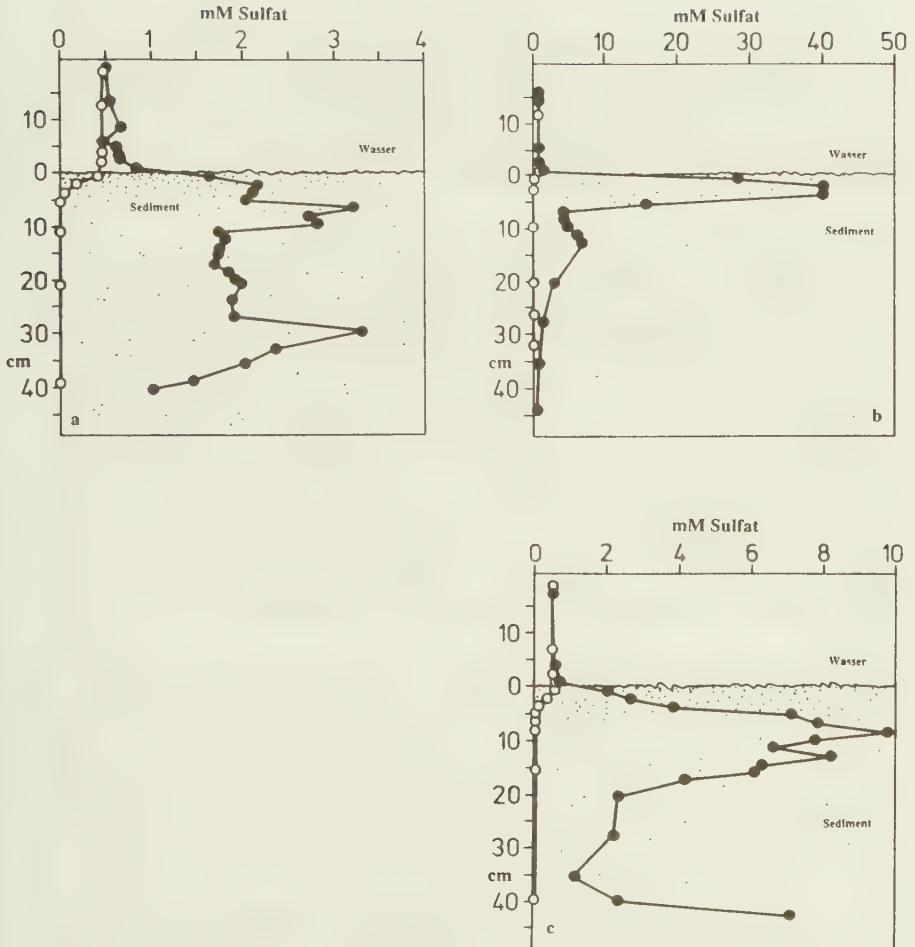


Abb. 63: Effekt der *in situ* Zufuhr von Sulfat auf die Sulfatkonzentration im Sediment des Genfersees (Sedimentkissen).

O Kontrolle; ● Experimentierstelle.

a) Zufuhr durch Gipspfahl bis in eine Sedimenttiefe von 35 cm (22.3.84 / 250m)

b) Zufuhr durch Gipsplatte (5.3.84 / 250m)

c) Zufuhr durch gemahlenes Gipsgestein (1.4.86 / 250m)

als Elektronenakzeptor durch Sulfatreduzenten weiter abgebaut werden. Ausserdem bestand die Möglichkeit, dass eine gewisse Schwefel-Limitierung für fermentierende Mikroorganismen umgangen wurde. Beide Möglichkeiten führten zu einer Stimulation des bakteriellen Metabolismus, die ihre Konsequenzen auf die Ausprägung der Redoxsequenz in Oberflächensedimenten hatte.

Bei der Tiefenfütterung von Sulfat mit Hilfe eines Gipspfahles war ein deutlicher Sulfatzehrungshorizont in 6 bis 30 cm Tiefe erkennbar (Abb. 63a). Das zugeführte Sulfat wurde in dieser Sedimentschicht aktiv verbraucht. Die Konzentrationsabnahme unterhalb dieser Zone ist mit der Einstechtiefe des Gipspfahles von nur 35 cm zu erklären. Leider wurde es in diesem Experiment versäumt, Sulfid als Produkt der Sulfatreduktion zu bestimmen. Dies wurde aber zu einem späteren Zeitpunkt nachgeholt. Normalerweise lagen die Sulfidkonzentrationen im Porenwasser der Genferseesedimente an diesem Probenahmeort unter der Erfassungsgrenze der Analysemethode. Durch die erhöhte metabolische Aktivität der Sulfatreduzenten wurden quantitativ erfassbare Sulfidmengen gebildet (Abb. 64). Deutlich war ein Bildungshorizont in einer Tiefe von fünf Zentimetern erkennbar. Die *in situ* Stimulation des Metabolismus von sulfatreduzierenden Mikroorganismen kann damit als bewiesen gelten.

HERLIHY & MILLS (1985) zeigten, dass die *in situ* Zufuhr von Sulfat (Abwasser aus verlassenen Pyrit-Minen) signifikante Effekte auf die Mikrobiologie der Sedimente und somit auf die Sediment-Geochemie ausübt. Die Sulfat-Verbrauchsrate stieg im Vergleich zur unbeeinflussten Kontrollstelle von 13.5 auf $226 \text{ mMol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Die Konzentration des säure-löslichen Sulfids erhöhte sich im Sediment um eine Grössenordnung (HERLIHY & MILLS, 1985). Im Genfersee lagen die aus dem Diffusionstransport abgeleiteten Sulfatzehrungsraten auf den Sedimentkissen bei $653 \text{ } \mu\text{Mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Durch die Zufuhr von Sulfat mit Hilfe des Gipspfahls kam es zu einer 3.3fachen Erhöhung auf $2134 \text{ } \mu\text{Mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (Tab. 25). Der Unterschied zu HERLIHY & MILLS erklärt sich aus den erhöhten Temperaturen (Sommer), bei welchen letztere ihre Experimente durchführten. Ausserdem wurden Verbrauchsrate durch direkte Messungen mit ^{35}S -Sulfat bestimmt.

Betrachtet man Zwischenprodukte der anaeroben Mineralisation von organischem Material wie Acetat und Propionat, so ist der Effekt der Sulfatfütterung offensichtlich. Akkumuliertes organisches Material wurde oxidiert und es häuften sich kurzkettige

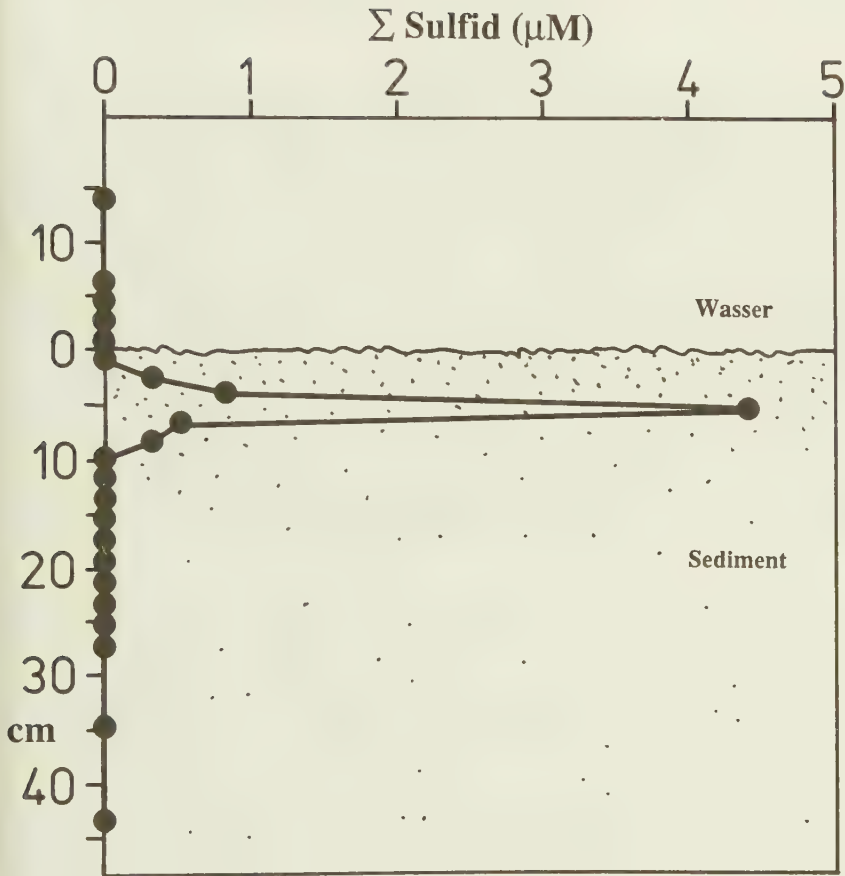


Abb. 64: Konzentrationstiefenprofil von Sulfid in kissenartiger Sedimentstruktur des Genfersees nach Zufuhr von Sulfat (1.4.86 / 250m). Σ Sulfid = $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-}$.

flüchtige Fettsäuren im Interstitialwasser an (Abb. 65 und 66). Organismen aus der Gruppe der Sulfatreduzenten, welche eine unvollständige Oxidation von organischen Substraten durchführen oder Fermentierer sind dafür verantwortlich (HANSELMANN et al., 1984). Die Deckung des Produktionshorizontes von Acetat und Propionat mit dem Sulfat-Zehrungshorizont war offensichtlich. Der Sulfatverbrauch schien mit der Bildung von Acetat und Propionat gekoppelt zu sein. KLUG et al. (1985) fanden in Sedimenten von Salzgewinnungsanlagen in denjenigen Becken mit dem höchsten Sulfatgehalt (200 mM) die grössten Konzentrationen an kurzkettigen flüchtigen Fettsäuren, wobei Acetat (800 μM) die mengenmässig bedeutendste Komponente darstellte, gefolgt von Propionat (150 μM) und Isobutyrat (10 μM). Ein Vergleich zur Kontrollstelle mit 27.5 mM Sulfat (Acetat 20 μM , Propionat 0 μM) ergab eine erhöhte Produktion dieser Komponenten durch fermentative Prozesse (KLUG et al., 1985). Bei den extrem hohen Salinitäten schien der bakterielle Sulfatverbrauch aber aufgrund der niedrigen Sulfatreduktionsraten bei einem Vergleich mit der Kontrollstelle gehemmt (KLUG et al., 1985).

Die stimulierten Aktivitäten der Sulfatreduzenten und Fermentierer sind verantwortlich für die erhöhten Konzentrationen der redox-labilen Komponenten Eisen(II) und Mangan(II) im Interstitialwasser (Abb. 67 und 68). Die Zufuhr von Sulfat kann die Aufhebung einer Schwefel- bzw. Sulfid-Limitierung für Eisen(III)- oder Mangan(IV)-reduzierende Mikroorganismen bewirken und damit die Stimulierung von Reduktionsprozessen zur Folge haben. Es gibt aber auch experimentelle Hinweise auf eine indirekte Reduktion von Mangan(IV) durch die Aktivität von Sulfatreduzenten bzw. durch Sulfid (BURDIGE & NEALSON, 1986). $\text{MnO}_{2(s)}$ wird mit Sulfid zu Mn(II)^{2+} reduziert und es entsteht elementarer Schwefel. Für Eisen sind keine Daten bekannt. Durch die Analogie des chemischen Verhaltens von Eisen und Mangan könnten aber ähnliche Phänomene angenommen werden.

In einem System wie das Seesediment, das durch die Koexistenz von Sulfatreduzenten und Methanogenen und die damit verknüpfte Kompetition dieser beiden Organismengruppen charakterisiert ist, besitzen sulfatreduzierende Bakterien aufgrund thermodynamischer und kinetischer Gegebenheiten einen ökologischen Vorteil. Bei der zusätzlichen Stimulierung des Metabolismus der Sulfatreduzenten mit Sulfat sollte es zu einer Unterdrückung des Stoffwechsels der Methanogenen kommen. Konzentrations-tiefenprofile von gelöstem Methan zeigten deutliche Unterschiede zur unbehandelten

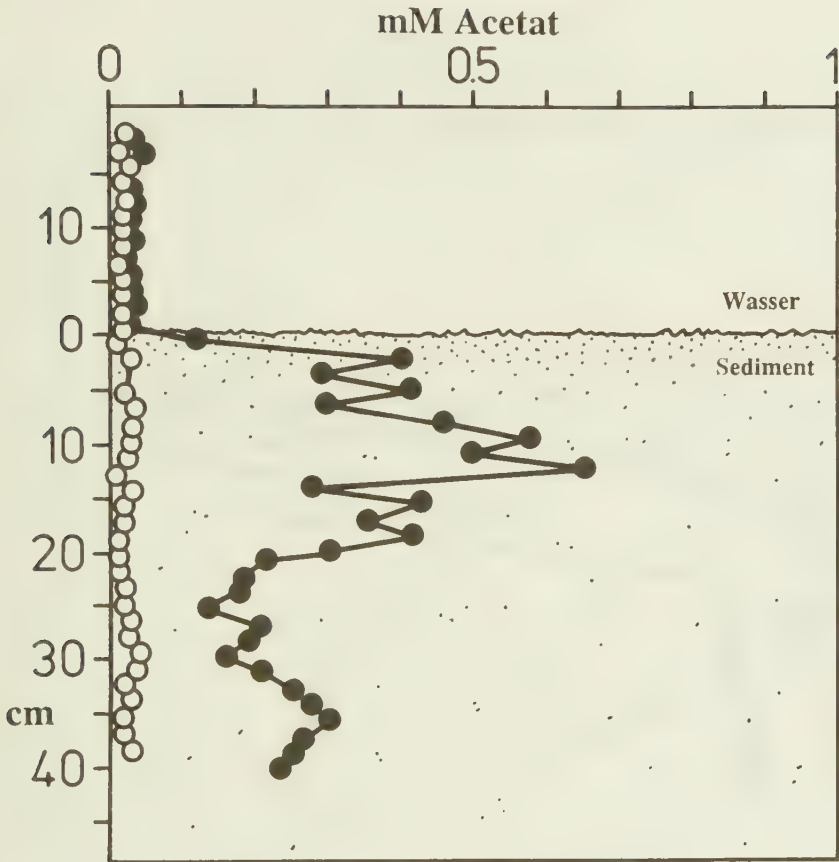


Abb. 65: Konzentrationstiefenprofile von Acetat in kissenartiger Sedimentstruktur des Genfersees nach Zufuhr von Sulfat durch einen Gipsfahl (22.3.84 / 250m). O Kontrolle; ● Experimentierstelle.

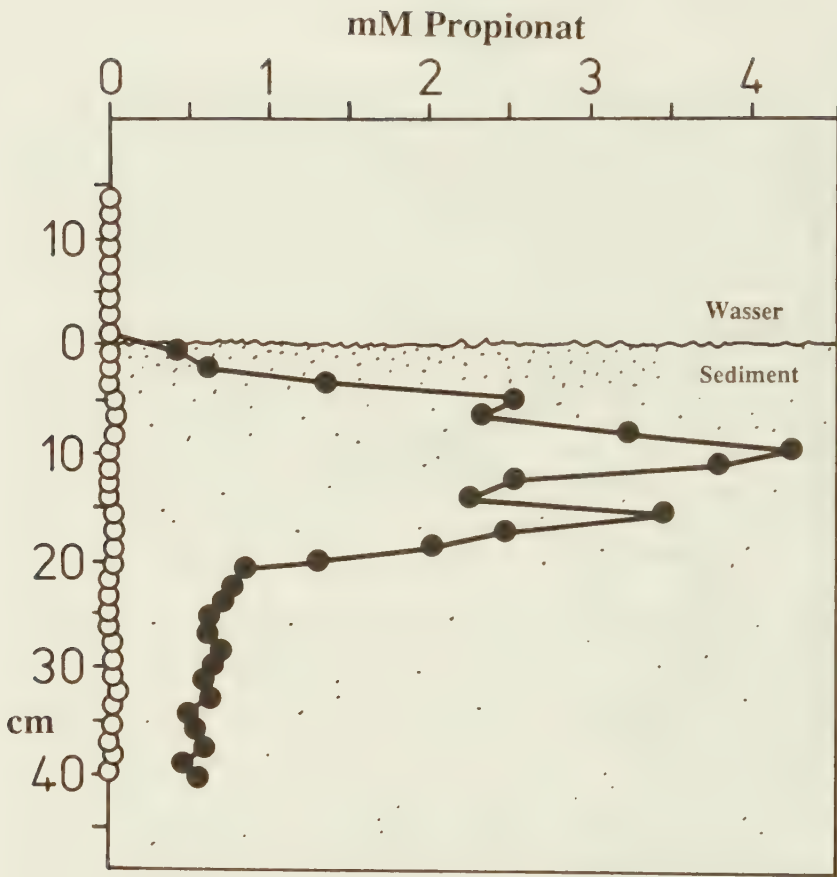


Abb. 66: Konzentrationstiefenprofile von Propionat in kissenartiger Sedimentstruktur des Genfersees nach Zufuhr von Sulfat durch einen Gipsfahl (22.3.84 / 250m). O Kontrolle; ● Experimentierstelle.

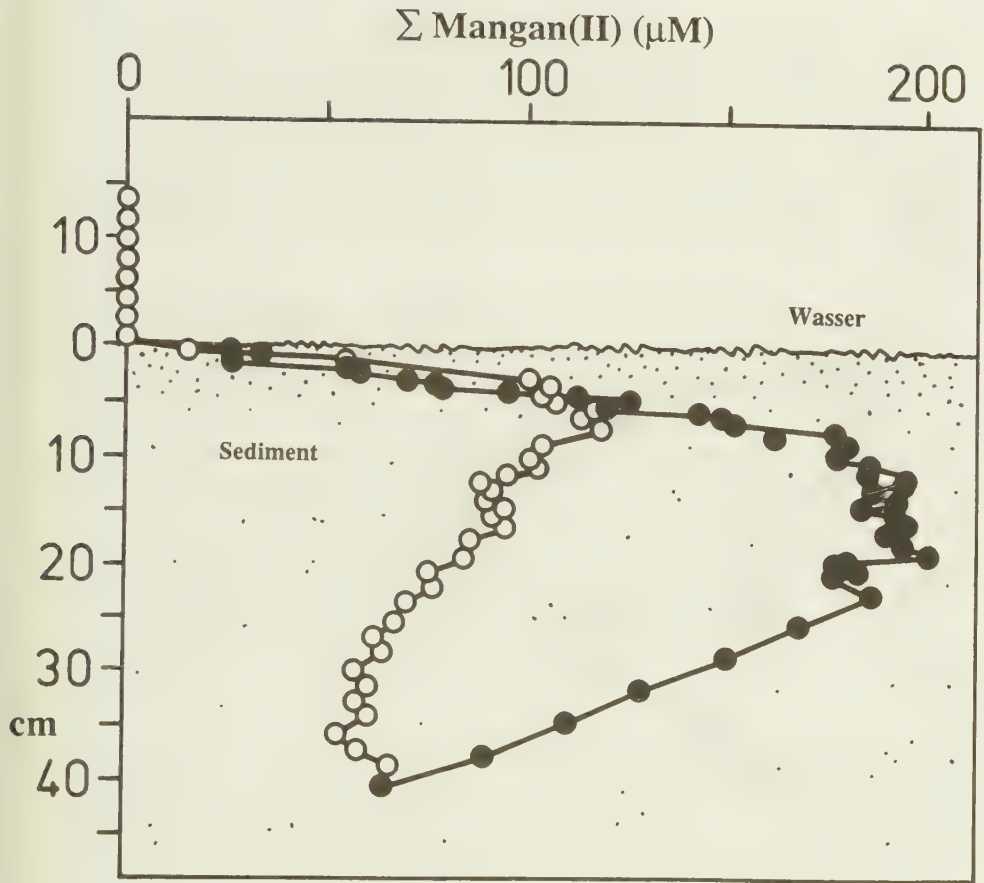


Abb. 67: Konzentrationstiefenprofile von Mangan(II) in kissenartiger Sedimentstruktur des Genfersees nach Zufuhr von Sulfat durch einen Gipsfahl (22.3.84 / 250m).

O Kontrolle; ● Experimentierstelle.

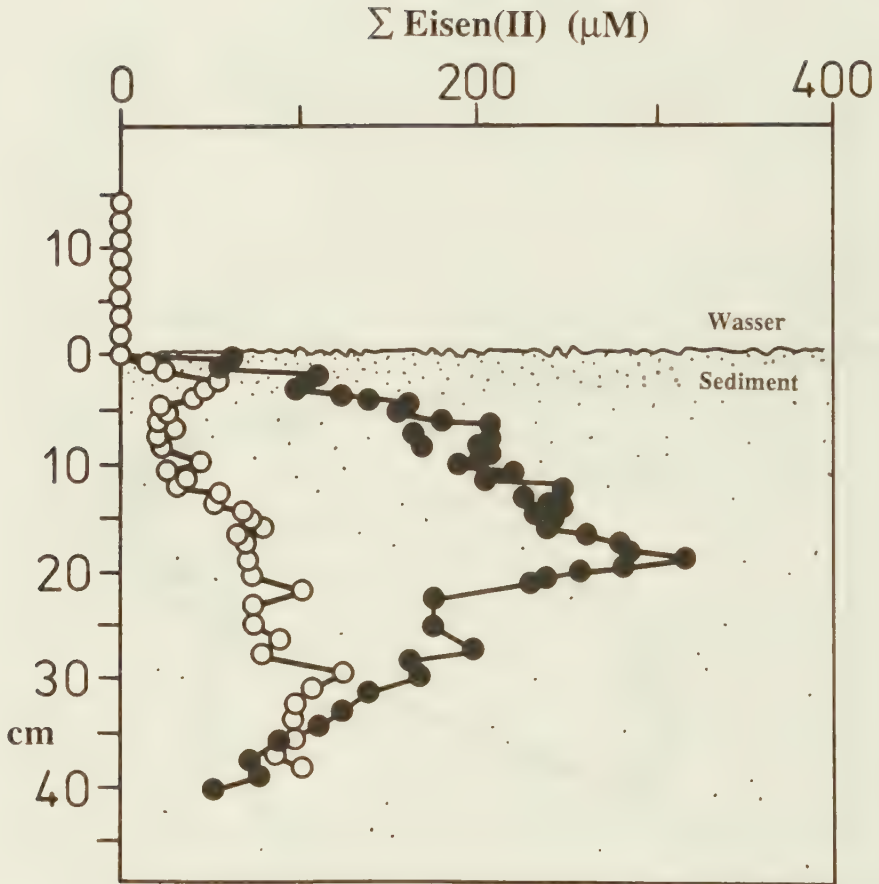


Abb. 68: Konzentrationstiefenprofile von Eisen(II) in kissenartiger Sedimentstruktur des Genfersees nach Zufuhr von Sulfat durch einen Gipsfahl (22.3.84 / 250m). O Kontrolle; ● Experimentierstelle. $\Sigma \text{Eisen} = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe(OH)}^+$.

Kontrolle. Man stellte einen signifikanten Rückgang des Methangehaltes an der mit Sulfat versetzten Stelle fest (Abb. 69). **Mit der Stimulation der Sulfatreduktion war eine Inhibition der Methanogenese verbunden.** Der Mechanismus der Inhibition ist aber noch nicht bekannt. Sulfat (WINFREY & ZEIKUS, 1977), hohe Sulfidkonzentrationen (CAPPENBERG, 1975) oder die effektvollere Nutzung von vorhandene Substraten (KRISTJANSSON et al., 1982; SCHÖNHEIT et al., 1982) können dafür in Frage kommen.

Aus dem Kurvenverlauf könnte aber auch auf eine anaerobe Methanoxidation geschlossen werden. Für die Oxidation müsste dabei Sulfat als Elektronenakzeptor verwendet werden (ZEHNDER & BROCK, 1980; ALPERIN & REEBURGH, 1984). Im allgemeinen wird aber angenommen, dass die Kopplung von Sulfatreduktion und Methanoxidation nur auf marine Sedimente mit relativ hohen Sulfatkonzentrationen beschränkt ist (REEBURGH, pers. Mitteilung). Es ist jedoch bis heute kein Organismus bekannt, der diese Reaktion katalysiert. Auch gibt es keine Hinweise auf eine anaerobe Methanoxidation durch Sulfatreduzenten in Süßwassersedimenten. Die Daten zeigen aber, dass das Potential der anaeroben Oxidation von Methan vorhanden ist! Welcher der beiden Mechanismen für die Ausprägung der gemessenen Methanprofile verantwortlich ist, bedarf daher noch weiterer Abklärungen.

Bei der Zufuhr von Sulfat mit Hilfe einer Gipsplatte oder mittels Ausbringen von Gipsgestein auf die Sedimentoberfläche wurden ähnliche Phänomene wie bei der Tiefenfütterung durch einen implantierten Gipspfahl beobachtet. Man stellte aber eine tendenzielle Verschiebung aller Reaktionen (z.B. Acetatbildung, Mangan(IV)-Reduktion) in Richtung Sedimentoberfläche fest. Dies war aufgrund des diffusionsabhängigen Nachschubs von Sulfat durch die Sediment-Wasser-Übergangszone nicht anders zu erwarten. Als Beispiele wird in Abb. 70 und Abb. 71 der Einfluss der Sulfatfütterung auf den Acetat- und Eisen(II)-Gehalt des Porenwassers dargestellt. Der Effekt der Stimulation war offensichtlich. Durch die Oberflächenzugabe von Sulfat zu den kissenartigen Sedimenterhebungen wurde auch hier eine erhöhte Acetat- und Propionatbildung ebenso beobachtet wie eine gesteigerte Mangan(IV)- und Eisen(III)-Reduktion. Der Methangehalt nahm im Vergleich zur unbehandelten Kontrollstelle ab.

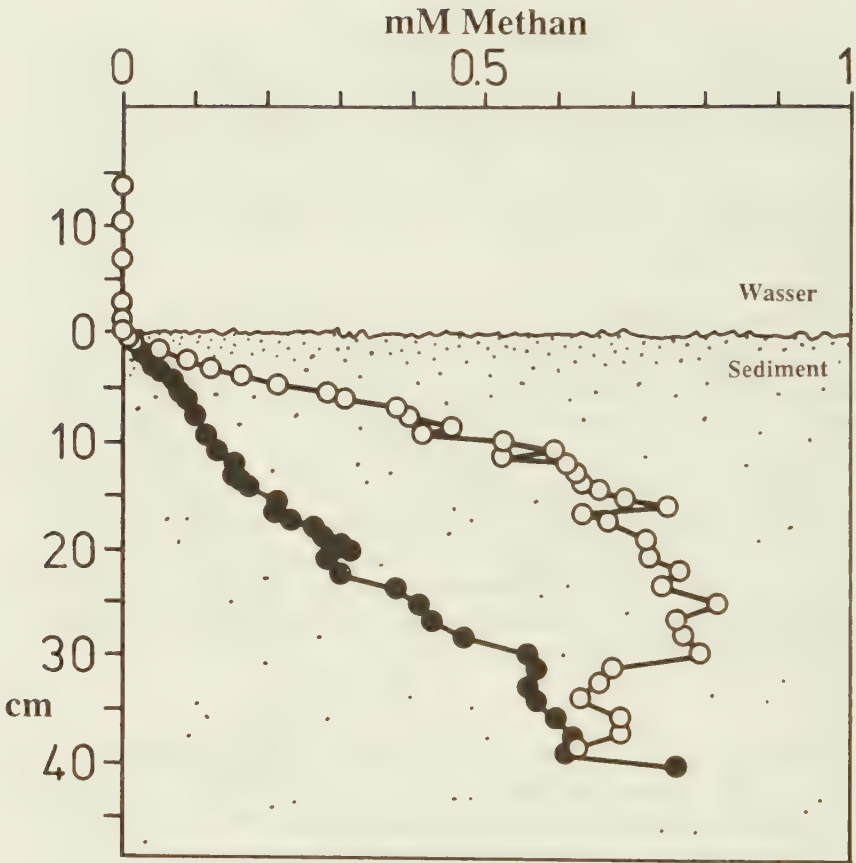


Abb. 69: Konzentrationstiefenprofile von Methan in kissenartiger Sedimentstruktur des Genfersees nach Zufuhr von Sulfat durch einen Gipsfahl (22.3.84 / 250m). O Kontrolle; ● Experimentierstelle.

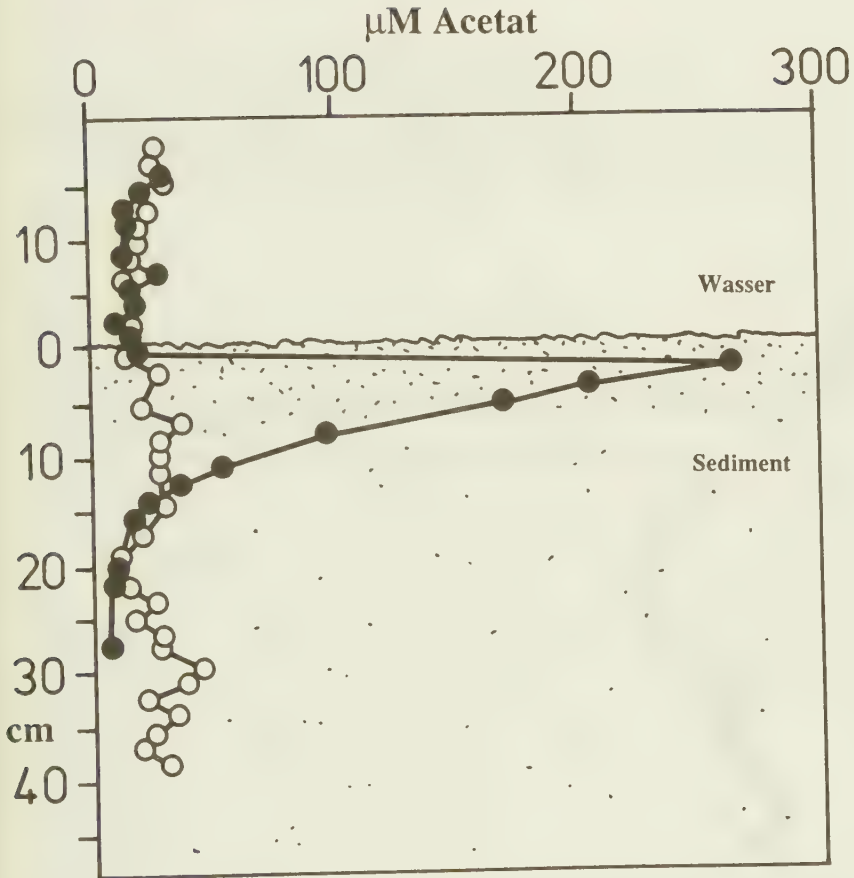


Abb. 70: Konzentrationstiefenprofile von Acetat in kissenartiger Sedimentstruktur des Genfersees nach Zufuhr von Sulfat durch eine Gipsplatte (5.3.84 / 250m). O Kontrolle; ● Experimentierstelle.

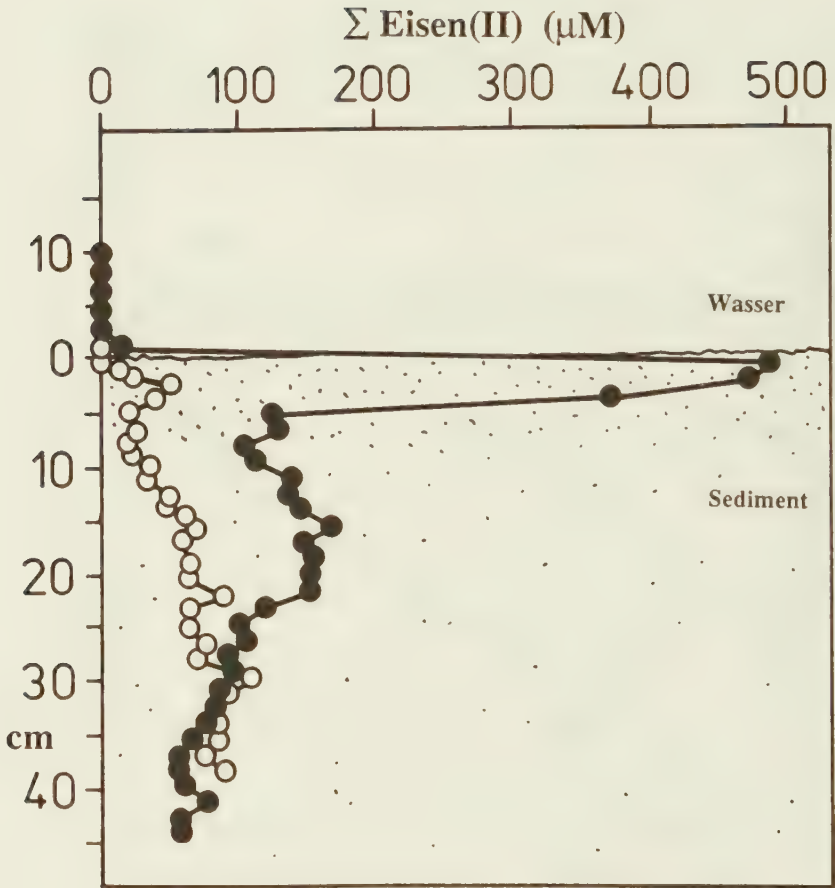


Abb. 71: Konzentrationstiefenprofile von Eisen(II) in kissenartiger Sedimentstruktur des Genesee-Sees nach Zufuhr von Sulfat durch eine Gipsplatte (5.3.84 / 250m). O Kontrolle; ● Experimentierstelle. $\Sigma \text{Eisen} = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe(OH)}^+$.

Analog zur Tiefenfütterung von Sulfat mit Hilfe eines Gipsfahls wurde durch das Ausbringen von Gipsstein auf die Sedimentoberfläche eine Inhibition der Methanogenese und/oder eine anaerobe Methanoxidation beobachtet (Abb. 72). Nach der *in situ* Zugabe von Sulfat war eine Abnahme der Methankonzentrationen im Porenwasser feststellbar.

Betrachtete man den durch Diffusion bedingten Fluss als Mass für mikrobielle Aktivitäten bzw. für bakterielle Produktions- und Verbrauchsdaten (siehe Teil 5), so ergaben sich deutliche Unterschiede im Vergleich der Experimentierstelle (Sulfat-Zufuhr) mit der Kontrollstelle (unbehandelt). Für eine quantitative Beurteilung wurde ein stationärer Konzentrationsgradient vorausgesetzt (Tab. 25).

	NO_3^-	Diffusionsfluss ($\mu\text{Mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) für			CH_4
		Σ Mangan(II)	Σ Eisen (II)	SO_4^{2-}	
Gipsfahl	-95 (1)	524 ± 150 (2)	62 ± 43 (3)	-2134 ± 979 (2)	142 ± 5 (2)
Gipsstein	n.b.	496 (1)	27 (1)	-5539 (1)	216 (1)
Kontrolle	-125 ± 51 (4)	255 ± 85 (5)	31 ± 30 (5)	-653 ± 64 (5)	602 ± 411 (5)
Gipsplatte	-158 (1)	444 (1)	1438 (1)	-70756 (1)	198 (1)
Kontrolle (Plexiglasplatte)	-74 (1)	228 (1)	125 (1)	-699 (1)	424 (1)

Tab. 25: Diffusionsflüsse verschiedener Komponenten nach Zufuhr von Sulfat an der steilsten Stelle des Konzentrationstiefenprofils als Mass für mikrobielle *in situ* Umsatzraten. Negative Werte bezeichnen den Verbrauch. Für die Porosität wurde ein Wert von 0.9 angenommen (siehe Teil 3, Bestimmung der Porosität in Sedimentproben). Die Zahlen in Klammer bezeichnen die Anzahl Messungen. Σ Mangan = $\text{Mn}^{2+} + \text{Mn}(\text{OH})^+$, Σ Eisen = $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}(\text{OH})^+$. n.b. = nicht bestimmt.

Die Nitratreduktion wurde durch die Zugabe von Sulfat nicht beeinflusst. Dagegen wurden erhöhte Raten der Mangan(IV)- und Eisen(III)-Reduktion festgestellt. Die durch

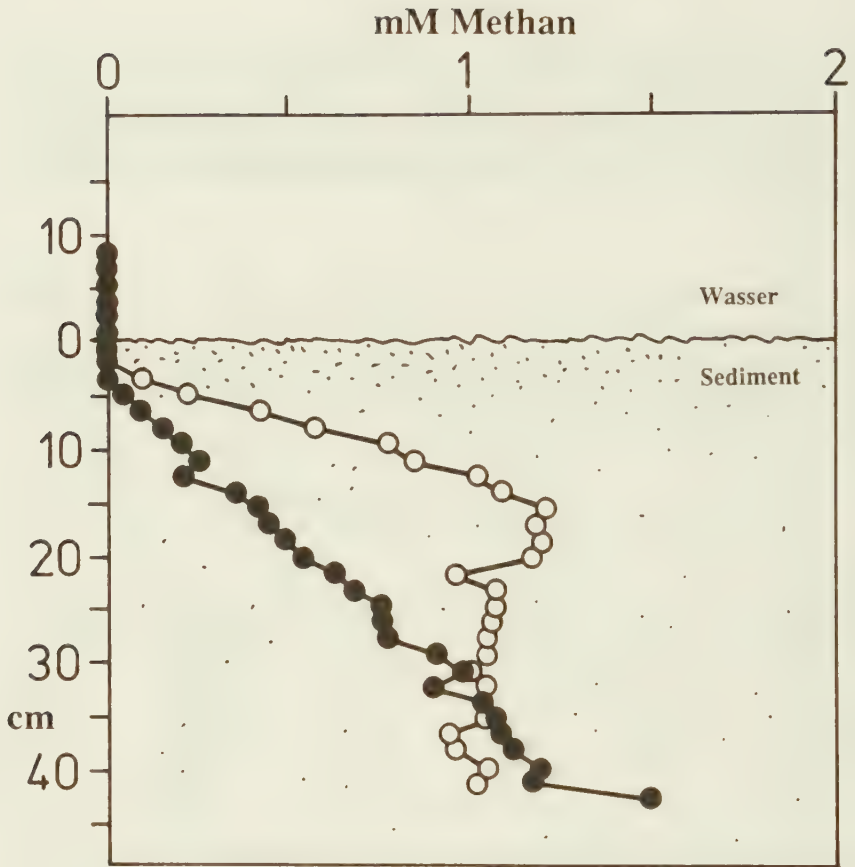


Abb. 72: Konzentrationstiefenprofile von Methan in kissenartiger Sedimentstruktur des Genfersees nach Zufuhr von Sulfat durch Ausbringen von Gipsstein auf die Sedimentoberfläche. (1.4.86 / 250m). O Kontrolle; ● Experimentierstelle.

Diffusion bedingten Stoffflüsse von Mangan(II) und Eisen(II) erfuhren eine Verdoppelung. Der Einfluss der Sulfatfütterung durch Ausbringen von Gipsgestein auf die Eisen(III)-Reduktion schien gering zu sein. Eine Ausnahme bildete die Zufuhr von Sulfat mit Hilfe einer Gipsplatte (Tab. 25). Im Gegensatz zum Gipsgestein wurde die Sedimentoberfläche abgedeckt und der diffusive Austausch von gelösten Substanzen durch diese Zone verhindert. Eine Akkumulierung von reduzierten Komponenten unter der Gipsplatte war die Folge. Bei allen Experimenten kam die Erhöhung der Rate der Sulfatreduktion deutlich zum Ausdruck, ebenso die Verminderung der Rate der Methanbildung. Die *in situ* Umwandlung eines Systems, das sich durch die Dominanz von Methanogenen auszeichnet, in ein Milieu, in welchem den Sulfatreduzenten die Schlüsselfunktion im anaeroben Abbau zukommt, war damit möglich.

Zusammenfassend lässt sich folgendes feststellen:

Mit dem Einführen von gezielten Störungen (Perturbationen) ins Sediment, wie dies die Zufuhr von zusätzlichen Oxidationsmitteln (Sulfat) für die anaerobe Biomasse-Mineralisierung darstellte, wurden Veränderungen im bakteriellen Reaktionsmuster in den Oberflächensedimenten ausgelöst, die Konsequenzen auf die Geochemie dieses Systems hatten. Die *in situ* Stimulation von mikrobiellen Prozessen bewirkte eine Verschiebung der Dominanz einzelner Reaktionen: Die Umwandlung eines methanogenen Ökosystems in ein sulfatreduzierendes bei Zugabe von Sulfat ist dafür ein Beispiel.

TEIL 9: LITERATURVERZEICHNIS

- Adams DD, Matisoff G, Snodgrass WJ (1982) Flux of reduced constituents (Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ and CH_4) and sediment oxygen demand in Lake Erie. *Hydrobiologia* 91/92: 405-414
- Adamse AD, Velzeboer CTM (1982) Features of a *Clostridium*, strain CV-AA1, an obligatory anaerobic bacterium producing acetic acid from methanol. *Antonie van Leeuwenhoek J Microbiol* 48: 305-313
- Alperin MJ, Reeburgh WS (1985) Inhibition experiments on anaerobic methane oxidation. *Appl Environm Microbiol* 50: 940-945
- Barghoorn ES, Nichols RL (1961) Sulfate-reducing bacteria and pyritic sediments in Antarctica. *Science* 134: 190
- Baross JA, Morita RY (1978) Microbial life at low temperatures: ecological aspects. In: Kushner DJ (ed) *Microbial Life in Extreme Environments*. Academic Press, London, New York, San Francisco, pp 9-57
- Benoit RE, Hall CL Jr (1970) The microbiology of some dry valley soils of Victoria Land, Antarctica. In: Holdgate MW (ed) *Antarctic Ecology 2*. Academic Press, London, New York, San Francisco, pp 671-701
- Berner RA (1980) *Early diagenesis: a theoretical approach*. Princeton University Press
- Berner RA (1981) A new geochemical classification of sedimentary environments. *J Sediment Petrol* 51: 359-365
- Bolliger R, Kaiser J-P, Hanselmann KW (1984) Partial characterization of a microbial ecosystem in deep sea sediments. Nagra Technical Report 84-36, Surveillance of the North-Eastern Atlantic dumpsite for low level radioactive waste. The Swiss oceanographic research program PROSPER, August 1984
- Boone DR, Bryant MP (1980) Propionate-degrading bacterium *Syntrophobacter wolinii* sp. nov. gen. nov., from methanogenic ecosystem. *Appl Environm Microbiol* 40: 626-632

- Bossard P (1981)** Der Sauerstoff- und Methanhaushalt im Lungensee. Dissertation ETH 6794, Zürich
- Brandl H, Paterek JR, Mollura F, Taylor CD, Greenberg EP (1980)** Studies of methanogenic bacteria from intestinal tracts of marine fishes. *Biol Bull* 159: 456
- Brandl H, Hanselmann KW (1981)** An equilibrium diffusion technique for measuring concentration gradients of small soluble molecules applied to in situ determination of anaerobic mineralization processes in lake sediments. *Experientia* 37: 1225-1226
- Brandl H (1982)** Anaerobe Mineralisation: Tiefenprofile natürlicher Substrat- und Produktkonzentrationen in Sedimenten des Zürichsees. Diplomarbeit, Universität Zürich
- Brandl H, Hanselmann KW (1985)** Microbiology of deep, pelagic sediments in Lake Geneva. *Experientia* 41: 555
- Braun K, Mayer F, Gottschalk G (1981)** *Clostridium aceticum* (Wieringa), a microorganism producing acetic acid from molecular hydrogen and carbon dioxide. *Arch Microbiol* 125: 288-293
- Braun K, Gottschalk G (1982)** *Acetobacterium wieringae* sp. nov., a new species producing acetic acid from molecular hydrogen and carbon dioxide. *Zbl Bakt Hyg I Abt Orig* C3: 368-376
- Burdige DJ, Nealson KH (1986)** Chemical and microbiological studies of sulfide-mediated manganese reduction. *Geomicrob J* 4: 361-387
- Cappenberg ThE (1975)** A study of mixed continuous cultures of sulfate-reducing and methane-producing bacteria. *Microb Ecol* 2: 60-72
- Carignan R (1984)** Interstitial water sampling by dialysis: Methodological notes. *Limnol Oceanogr* 29: 667-670
- Carignan R, Nriagu JO (1985)** Trace metal deposition and mobility in the sediments of two lakes near Sudbury, Ontario. *Geochim Cosmochim Acta* 49: 1753-1764

- Crank J, McFarlane NR, Newby JC, Paterson GD, Pedley JB (1981)** Diffusion processes in environmental systems. Macmillan Press, New York
- Cranwell PA (1976)** Organic geochemistry of lake sediments. In: Nriagu JO (ed) Environmental Biogeochemistry, Vol 1. Ann Arbor Science Publishers, Michigan, pp 75-88
- Crill PM, Martens CS (1983)** Spatial and temporal fluctuations of methane production in anoxic coastal marine sediments. *Limnol Oceanogr* 28: 1117-1130
- Daniels L, Sparling R, Sprott GD (1984)** The bioenergetics of methanogenesis. *Biochim Biophys Acta* 768: 113-163
- Del Don C (1986)** L'azione degli zolfobatteri fotosintetici nella zona di transizione ossidoriduzione del lago meromittico di Cadagno: Reciclaggio delle sostanze nutrienti e conseguenze sull'ecosistema del lago. Diplomarbeit, Universität Zürich
- Didyk BM, Simoneit BRT, Brassell SC, Eglinton G (1978)** Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature* 272: 216-222
- Dubach ACh, Bachofen R (1985)** Methanogens: A short taxonomic overview. *Experientia* 41: 441-446
- Ehrlich HL (1981)** Geomicrobiology. Dekker, New York, Basel
- Eichler B, Schink B (1984)** Oxidation of primary aliphatic alcohols by *Acetobacterium carbinolicum* sp. nov., a homoacetogenic anaerobe. *Arch Microbiol* 140: 147-152
- Emerson S, (1976)** Early diagenesis in anaerobic lake sediments: Chemical equilibria in interstitial waters. *Geochim Cosmochim Acta* 40: 925-934
- Fenchel T, Blackburn TH (1979)** Bacteria and mineral cycling. Academic Press, London, New York, San Francisco
- Frea JI (1984)** Methanogenesis: Its role in the carbon cycle. In: Strohl WR, Tuovinen OH (eds) Microbial Chemoautotrophy. Ohio State University Press, Columbus, pp 229-253

Fritz JS, Gjerde DT, Pohlandt C (1982) Ion Chromatography. Hüthig Verlag, Heidelberg, Basel, New York

Ghiorse WC, Ehrlich L (1976) Electron transport components of the MnO_2 -reductase system and the location of the terminal reductase in a marine *Bacillus*. Appl Environm Microbiol 31: 977-985

Gilboa-Garber N (1971) Direct spectrophotometric determination of inorganic sulfide in biological materials and in other complex mixtures. Anal Biochem 43: 129-133

Giovanoli R, Brüttsch R, Diem D, Osman-Sigg G, Sigg L (1980) The composition of settling particles in Lake Zurich. Schweiz Z Hydrol 42: 89-100

Glogger B (1984) Mikrostruktur von Sedimenten: Sedimentaggregate als mikrobielle Habitate. Diplomarbeit, Universität Zürich

Gunnarsson LAH, Rönnow PH (1982) Interrelationship between sulfate reducing and methane producing bacteria in coastal sediments with intense sulfide production. Mar Biol 69: 121-128

Hakanson L, Jansson M (1983) Principles of lake sedimentation. Springer Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo

Hammond DE, Fuller C, Harmon D, Hartman B, Korosec M, Miller LG, Rea R, Warren S, Berelson W, Hager SW (1985) Benthic fluxes in San Francisco Bay. Hydrobiologia 129: 69-90

Hampton LD, Anderson AL (1974) Acoustics and gas in sediments: Applied research laboratories (ARL) experience. In: Kaplan IR (ed) Natural Gases in Marine Sediments. Plenum Press, New York and London, pp 249-273

Hanselmann KW, Brandl H, Glogger B (1984) Microbial processes at sediment-water interfaces in lakes. 3rd Symposium on Interactions between Sediments and Water, Geneva

Hanselmann KW (1985) Forschung unter Wasser: Die Werkzeuge. Uni Zürich 1985(3/4), 3-5

Hanselmann KW (1986) Microbially mediated processes in environmental chemistry (lake sediments as model systems). Chimia 40: 146-159

- Heierli H (1983)** Geologischer Wanderführer der Schweiz, Teil 1: Die geologischen Grundlagen. Ott Verlag, Thun
- Herlihy AT, Mills AL (1985)** Sulfate reduction in freshwater sediments receiving acid mine drainage. *Appl Environm Microbiol* 49: 179-186
- Hertz J, Baltensperger U (1984)** Determination of nitrate and other inorganic anions in salad and vegetables by ion chromatography. *Fresenius' Z Anal Chem* 318: 121-123
- Hesslein RH (1976)** An in situ sampler for close interval pore water studies. *Limnol Oceanogr* 21: 912-914
- Höhener P (1986)** Einfluss mikrobieller Mineralisierungsprozesse auf das Karbonatpuffersystem in Seesedimenten. Diplomarbeit, Universität Zürich
- Höpner T (1981)** Design and use of a diffusion sampler for interstitial water from fine grained sediments. *Environm Technol Lett* 2: 187-196
- Howes BL, Dacey JWH, Wakeham SG (1985)** Effects of sampling technique on measurements of porewater constituents in salt marsh sediments. *Limnol Oceanogr* 30: 221-227
- Hütter LA (1984)** Wasser und Wasseruntersuchung. Diesterweg Salle, Frankfurt
- Ingvorsen K, Brock TD (1982)** Electron flow via sulfate reduction and methanogenesis in the anaerobic hypolimnion of Lake Mendota. *Limnol Oceanogr* 27: 559-564
- Joller ThAR (1985)** Untersuchung vertikaler Mischungsprozesse mit chemisch physikalischen Tracern im Hypolimnium des eutrophen Baldeggersees. ETH-Dissertation 7830, Zürich
- Jones JG (1980)** Some differences in the microbiology of profundal and littoral lake sediments. *J Gen Microbiol* 117: 285-292
- Jones JG, Gardener S, Simon BM (1983)** Bacterial reduction of ferric iron in a stratified eutrophic lake. *J Gen Microbiol* 129: 131-139

- Jørgensen BB, Revsbech NP (1983) Colorless sulfur bacteria *Beggiatoa* spp. and *Thiovolum* spp. in O₂ and H₂S microgradients. Appl Environm Microbiol 45: 1261-1270
- Jørgensen BB, Revsbech NP (1985) Diffusive boundary layers and the oxygen uptake of sediments and detritus. Limnol Oceanogr 30: 111-122
- Kaiser J-P, Hanselmann KW (1982) Fermentative metabolism of substituted monoaromatic compounds by a bacterial community from anaerobic sediments. Arch Microbiol 133: 185-194
- Kelly C (1979) Quantitative comparison of the significance of methane in the carbon cycles of two small lakes. Arch Hydrobiol Beih Ergebn Limnol 12: 123-135
- Kepkay PE, Cooke RC, Bowen AJ (1981) Molecular diffusion and the sedimentary environment: Results from the in situ determination of whole sediment diffusion coefficients. Geochim Geocosm Acta 45: 1401-1409
- King GM, Klug MJ (1982) Comparative aspects of sulfur mineralization in sediments of a eutrophic lake basin. Appl Environm Microbiol 43: 1406-1412
- Klug MJ, Boston P, Francois R, Guyre R, Javor B, Tribble G, Vairavamurthy A, (1985) Sulfur reduction in sediments of marine and evaporite environments. In: Sagan D (ed) The Global Sulfur Cycle. NASA Technical Memorandum 87570, Washington, pp 128-157
- Koike I, Nishio T, Hattori A (1984) Denitrification and nitrification in coastal and estuarine sediments. In: Klug MJ, Reddy CA (eds), current perspectives in microbial ecology. ASM, Washington, pp 454-459
- Kristjansson JK, Schönheit P, Thauer RK (1982) Different K_s values for hydrogen of methanogenic bacteria and sulfate reducing bacteria: an explanation for the apparent inhibition of methanogenesis by sulfate. Arch Microbiol 131: 278-282
- Krumbein WE, Swart PK (1983) The microbial carbon cycle. In: Krumbein WE (ed) Microbial Geochemistry. Blackwell, Oxford, pp 5-62
- Kuenen JG, (1975) Colourless sulfur bacteria and their role in the sulfur cycle. Plant and Soil 43: 49-76

- Laanbroek HJ, Abee T, Voogd IL (1982)** Alcohol conversions by *Desulfobulbus propionicus* Lindhorst in the presence and absence of sulfate and hydrogen. Arch Microbiol 133: 178-184
- Laanbroek HJ, Blok JP, Steenhuis L (1985)** Variability in fermentation patterns of sugar-utilizing bacteria isolated from anaerobic, intertidal sediments. Microb Ecol 11: 117-125
- Landolt-Boernstein (1961)** Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik. 2.Band, 5.Teil, Bestandteil a, Transportphänomene I, S. 639, Springer, Berlin
- Lerman A (1978)** Chemical exchange across sediment-water interface. Ann Rev Earth Planet Sci 6: 281-303
- Lerman A (1979)** Geochemical Process: Water and Sediment Environments. Wiley, New York
- Leschine SB, Canale-Parola E (1983)** Mesophilic cellulolytic *Clostridia* from freshwater environments. Appl Environm Microbiol 46: 728-737
- Li YH, Gregory S (1974)** Diffusion of ions in sea water and deep-sea sediments. Geochim Cosmochim Acta 38: 703-714
- Lovley DR, Klug MJ (1986)** Model for the distribution of sulfate reduction and methanogenesis in freshwater sediments. Geochim Cosmochim Acta 50: 11-18
- MacFarlane GT, Russ MA, Keith SM, Herbert SM (1984)** Simulation of microbial processes in estuarine sediments using gel-stabilized systems. J Gen Microbiol 130: 2927-2933
- Mah RA, Smith MR, Baresi L (1978)** Studies on an acetate-fermenting strain of *Methanosarcina*. Appl Environm Microbiol 35: 1174-1184
- Martens CS, Klump JV (1980)** Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin: 1. Methane sediment-water exchange processes. Geochim Cosmochim Acta 44: 471-490
- Matisoff G, Fisher JB, Matis S (1985)** Effects of benthic macroinvertebrates on the exchange of solutes between sediments and freshwater. Hydrobiologia 122, 19-33

- Mayer LM (1976) Chemical water sampling in lakes and sediments with dialysis bags. *Limnol Oceanogr* 21: 909-912
- Möller MM, Nielsen LP, Jörgensen BB (1985) Oxygen responses and mat formation by *Beggiatoa spp.*. *Appl Environm Microbiol* 50: 373-382
- Molongoski JJ, Klug MJ (1980) Anaerobic metabolism of particulate organic matter in the sediments of a hypereutrophic lake. *Freshwater Biol* 10: 507-518
- Morita RY (1975) Psychrophilic bacteria. *Bact Rev* 39: 144-167
- Morse JW (1974) Calculation of diffusive fluxes across the sediment-water interface. *J Geophys Res* 79: 5045-5048
- Mortimer CH (1941) The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes: Sections I and II. *J Ecol* 29: 280-292
- Mortimer CH (1942) The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes: Sections III and IV, summary and references. *J Ecol* 30: 147-201
- Müller R, Widemann O (1955) Die Bestimmung des Nitrat-Ions im Wasser. *Vom Wasser* 22: 247-257
- Murphy J, Riley JP (1962) A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analyt Chim Acta* 27: 31-36
- Nealson KH (1983) The microbial iron cycle. In: Krumbein WE (ed) *Microbial Geochemistry*. Blackwell Oxford, pp 159-190
- Northrop JH, Anson ML (1929) A method for the determination of diffusion constants and the calculation of the radius and weight of the hemoglobin molecule. *J Gen Physiol* 12: 543-554
- Oremland RS, Taylor BF (1978) Sulfate reduction and methanogenesis in marine sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 42: 209-214

- Oremland RS (1979) Methanogenic activity in plankton samples and fish intestines: A mechanism for in situ methanogenesis in oceanic surface waters. *Limnol Oceanogr* 24: 1136-1141
- Oremland RS, Marsh LM, Polcin S (1982) Methane production and simultaneous sulfate reduction in anoxic salt marsh sediments. *Nature* 296: 143-145
- Ottow JCG (1970) Selection, characterization and iron reducing capacity of nitrate reductaseless (*nif*⁻) mutants from iron reducing bacteria. *Z Allg Mikrobiol* 10: 55-62
- Ourisson G, Albrecht P, Rohmer U (1984) Der mikrobielle Ursprung fossiler Brennstoffe. *Spektrum der Wissenschaft* 1984/10: 54-64
- Petr T (1977) Bioturbation and exchange of chemicals in the mud-water interface. In: Golterman HL (ed) *Interactions between Sediments and Fresh Water*. W Junk Publishers, The Hague, pp 216-226
- Pfennig N, Biebl H (1976) *Desulfuromonas acetoxidans* gen. nov. and sp. nov., a new anaerobic, sulfur-reducing, acetate-oxidizing bacterium. *Arch Microbiol* 110: 3-12
- Du Preez JC, Lategan PM (1978) Gas chromatographic analysis of C₂-C₅ fatty acids in aqueous media using Carbowax B - Carbowax 20M - phosphoric acid. *J Chromatogr* 150: 259-262
- Redfield AC, Ketchum BH, Richards FA (1966) The influence of organisms on the composition of sea-water. In: Hill MN (ed) *The Sea*, Vol.2. Wiley Interscience, New York, London, Sydney, pp 26-77
- Rogers RH (1976) Convection. *Rep Prog Phys* 39: 1-63
- Rudd JWM, Hamilton RD, Campbell NER (1974) Measurement of microbial oxidation of methane in lake water. *Limnol Oceanogr* 19: 519-524
- Rudd JWM, Taylor CD (1980) Methane cycling in aquatic environments. In: Droop MR, Jannasch HW (eds) *Advances in Aquatic Microbiology*, Vol.2. Academic Press, London, New York, San Francisco, pp 77-150
- Rüetschi D (1985) Acetatbildung aus Kohlehydraten durch eine fakultativ syntrophe Gemeinschaft fermentierender und sulfatreduzierender Bakterien. Diplomarbeit, Universität Zürich

Sansone FJ (1986) Depth distribution of short-chain organic acid turnover in Cape Lookout Bight sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 50: 99-105

Schink B, Pfennig N (1982a) Fermentation of trihydroxybenzenes by *Pelobacter acidigallici* gen. nov. sp. nov., a new strictly anaerobic, non-sporeforming bacterium. *Arch Microbiol* 133: 209-216

Schink B, Pfennig N (1982b) *Propionigenium modestum* gen. nov. sp. nov. a new strictly anaerobic, non-sporeforming bacterium growing on succinate. *Arch Microbiol* 133: 209-216

Schink B, Zeikus JG (1982) Microbial ecology of pectin decomposition in anoxic lake sediments. *J Gen Microbiol* 128: 393-404

Schink B (1985) Mechanisms and kinetics of succinate and propionate degradation in anoxic freshwater sediment and sewage sludge. *J Gen Microbiol* 131, 643-660

Schönheit P, Kristjansson JK, Thauer RK (1982) Kinetic mechanism for the ability of sulfate reducers to out-compete methanogens for acetate. *Arch Microbiol* 132: 285-288

Schönheit P, Beimborn DB, Perski HJ (1984) Potassium accumulation in growing *Methanobacterium thermoautotrophicum* and its relation to the electrochemical proton gradient. *Arch Microbiol* 140: 247-251

Senior E, Lindström EB, Banat IM, Nedwell DB (1982) Sulfate reduction and methanogenesis in the sediment of a saltmarsh on the East Coast of the United Kingdom. *Appl Environm Microbiol* 43: 987-996

Sholkovitz E (1973) Interstitial water chemistry of the Santa Barbara Basin sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 37: 2043-2073

Simon NS, Kennedy MM, Massoni CS (1985) Evaluation and use of a diffusion-controlled sampler for determining chemical and dissolved oxygen gradients at the sediment-water interface. *Hydrobiologia* 126: 135-141

- Sörensen J (1982) Reduction of ferric iron in anaerobic, marine sediment and interaction with reduction of nitrate and sulfate. *Appl Environm Microbiol* 43: 319-324
- Stadelmann P (1982) Der Zustand des Rotsees bei Luzern. In: Quartierverein Maihof Luzern (ed), Maihof-Rotsee, 1982
- Stams AJM, Hansen TA (1984) Fermentation of glutamate and other compounds by *Acidaminobacter hydrogenoformans* gen. nov. sp. nov., an obligate anaerobe isolated from black mud. Studies with pure cultures and mixed cultures with sulfate reducing and methanogenic bacteria. *Arch Microbiol* 137: 329-337
- Staub EA (1981) Diagenese im rezenten Sediment des Vierwaldstättersees und ihre Veränderung durch die Eutrophierung: Tiefenprofile biologisch-chemischer Parameter im Sediment und Porenwasser. Dissertation ETH 6841, Zürich
- Stieb M, Schink B (1984) A new 3-hydroxybutyrate fermenting anaerobe, *Ilyobacter polytropus* gen. nov. sp. nov., possessing various fermentation pathways. *Arch Microbiol* 140: 139-146
- Stieb M, Schink B (1985) Anaerobic oxidation of fatty acids by *Clostridium bryantii* sp. nov., a sporeforming, obligately syntrophic bacterium. *Arch Microbiol* 140: 387-390
- Strayer RF, Tiedje JM (1978) In situ methane production in a small, hypereutrophic, hard-water lake: Loss of methane from sediments by vertical diffusion and ebullition. *Limnol Oceanogr* 23: 1201-1206
- Stumm W, Morgan JJ (1981) *Aquatic Chemistry*, (2nd ed). Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto
- Sturm M, Matter A (1978) Turbidities and varves in Lake Brienz (Switzerland): deposition of clastic detritus by density currents. *Spec Publ Int Assoc Sedimentol* 2: 147-168
- Tabatabai MA (1974) Determination of sulphate in water samples. *Sulphur Inst J* 10: 11-13
- Treadwell TK (1977) The rationale for submersibles. In: Geyer RA (ed) *Submersibles and their use in oceanography and ocean engineering*. Elsevier, Amsterdam, pp 13-21

- Trimble RB, Ehrlich HL (1970)** Bacteriology of manganese nodules. IV. Introduction of an MnO_2 -reductase system in a marine bacillus. *Appl Environm Microbiol* 19: 966-972
- Troshanov EP (1965)** Bacteria which reduce manganese and iron in bottom deposits. In: Gurevich SM (ed) *Applied Capillary Microscopy*. Consultants Bureau, New York, pp 106-110
- Vargo GA, Hargraves PE, Johnson P (1975)** Scanning electron microscopy of dialysis tubes incubated in flowing seawater. *Mar Biol* 31: 113-120
- Vernet J-P (1966)** Prise de vues sous-lacustres dans le Léman lors de plongées du mésoscaph "Auguste Piccard". *Bull Soc Vaudoise Sci Nat* 69: 287-292
- Vosjan JH (1975)** Respiration and fermentation of the sulphate-reducing bacterium *Desulfovibrio desulfuricans* in a continuous culture. *Plant and Soil* 43: 141-152
- Wasserversorgung Zürich, (1972 ff)** Messdaten von Wasseranalysen des Zürichsees
- Weast RC (1985)** CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press Inc. Boca Raton, 66th ed
- Weiss H (1976)** Numerische Berechnung zweidimensionaler, natürlicher Konvektionsströmungen über einer horizontalen, beheizten Platte endlicher Ausdehnung. Dissertation ETH 5672, Zürich
- Widdel F, Pfennig N (1977)** A new anaerobic, sporing, acetate oxidizing, sulfate reducing bacterium, *Desulfotomaculum acetoxidans*. *Arch Microbiol* 112: 119-122
- Widdel F (1980)** Anaerober Abbau von Fettsäuren und Benzoesäure durch isolierte Arten sulfat-reduzierender Bakterien. Dissertation, Göttingen
- Widdel F (1986)** Growth of methanogenic bacteria in pure culture with 2-propanol and other alcohols as hydrogen donors. *Appl Environm Microbiol* 51: 1056-1062
- Wimpenny JWT, Coombs JP, Lovitt RW (1984)** Growth and interactions of microorganisms in spatially heterogenous ecosystems. In: Klug MJ, Reddy CA (eds) *Current Perspectives in Microbial Ecology*. ASM, Washington, pp 291-299

- Winfrey MR, Zeikus JG (1977)** Effect of sulfate on carbon and electron flow during microbial methanogenesis in freshwater sediments. *Appl Environm Microbiol* 33: 275-281
- Wolfe RS (1974)** Methanogens: a surprising microbial group. *Antonie van Leeuwenhoek J Microbiol* 45: 353-364
- Zehnder AJB, Brock TD (1980)** Anaerobic methane oxidation: Occurence and ecology. *Appl Environm Microbiol* 39: 194-204
- Zehnder AJB, Huser BA, Brock TD, Wuhrmann K (1980)** Characterization of an acetate-decarboxylating, non-hydrogen-oxidizing methane bacterium. *Arch Microbiol* 124: 1-11
- Zeikus JG, Winfrey MR (1976)** Temperature limitations of methanogenesis in aquatic sediments. *Appl Environm Microbiol* 31: 99-107
- Züllig H (1981)** On the use of carotenoid stratigraphy in lake sediments for detecting past developments of phytoplankton. *Limnol Oceanogr* 26: 970-976

VERDANKUNGEN

Mein herzlichster Dank gebührt Herrn Dr. K.W. Hanselmann für seine äusserst wertvolle Unterstützung und optimale Betreuung beim Ausführen der Doktorarbeit. Weiter möchte ich Herrn Prof. Dr. R. Bachofen für die Bereitstellung von Arbeitsräumen und Benützung des Materials danken. Ausserdem gilt mein Dank all denjenigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- R. Bolliger, C. DelDon, C. Fuchs, N. Gelpke, B. Glogger, P. Höhener, B. Jegerlehner, G. Jud, J.-P. Kaiser, D. Rüetschi und M. Tonolla als Helfer bei Feldarbeiten.
- Der Mannschaft des Tauchbootes "F.A.-FOREL" der *Fondation pour l'Etude et la Protection de la Mer et des Lacs* (Leitung Prof. Jacques Piccard, Cully (VD)), die mit grossem technischem Verständnis für das präzise Arbeiten am Seegrund des Genfersees und des Zürichsees besorgt war.
- Allen Institutionen, die im Rahmen des *Interdisziplinären Projekts zur Erforschung des Zürichsees (IPEZ '84)* mit dem Bereitstellen ihrer Infrastruktur und ihrer finanziellen Unterstützung einen Beitrag zum reibungslosen Ablauf des wissenschaftlichen Programms geleistet haben, insbesondere: Botanischer Garten, Zoologisches Museum und Hydrobiologisch-limnologische Station der Universität Zürich, Geologisches Institut der ETH, EAWAG (M. Sturm), Fondation pour l'Etude et la Protection de la Mer et des Lacs, Seepolizeikorps der Stadt und des Kantons Zürich, Seerettungsdienst Küsnacht, Amt für Gewässerschutz und Wasserbau des Kantons Zürich, Fischerei- und Jagdverwaltung des Kantons Zürich, Wasserversorgung der Stadt Zürich, Hochschulstiftung, EMD, Schweizerischer Nationalfonds.
- Den Tauchern des Zoologischen Museums H. Maag, H. Arter und H. Trüb für ihre Taucharbeiten im Zürichsee und im Cadagnosee.
- Den Mitarbeitern der Werkstatt des Botanischen Gartens der Universität Zürich, insbesondere D. Bolliger und H.-P. Schmidhauser für die Konstruktion der Probenahmegeräte.

- Herrn Dr.B. Büttiker und Herrn Pesenti von der Conservation de la Faune in St. Sulpice (VD) für ihre Hilfe bei Probenahmen im Genfersee.
- Herrn Dr. J. Hertz (Anorganische Chemie, Universität Zürich) für die Einführung in die Ionenchromatographie und in die Atomabsorptionsspektroskopie.
- Frau Guecheva (EAFV, Birmensdorf) für die Durchführung der Multi-elementanalysen von Porenwasserproben.
- Herrn U. Jauch für die Durchführung der rasterelektronenmikroskopischen EDAX-Analysen.
- Herrn A. Dubach und E. DaPra für die Anfertigung eines Computerprogramms zur Verarbeitung und graphischen Darstellung der Resultate.
- Meinen Kommilitonen, die zum ausgezeichneten Arbeitsklima am Institut für Pflanzenbiologie der Universität Zürich beigetragen haben.
- Meinen Eltern für die finanzielle Unterstützung meines Studiums.
- Meiner Frau Bruna für die moralische Unterstützung.

Diese Arbeit wurde unterstützt durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (3.520-0.83).

CURICULUM VITAE

Helmut Brandl,

von Olten,

geboren am 17. Juli 1956 in St. Pölten (Österreich),

verheiratet mit Bruna Cornelia, geb. Vogel,

Gymnasium in Olten von 1968 bis 1976, abgeschlossen mit Matura Typus B,

1976 bis 1982 Biologie-Studium an der Universität Zürich,

1980 bis 1982 Diplomarbeit im Hauptfach Mikrobiologie unter der Leitung von Prof. Dr. R. Bachofen,

1982 Diplom der phil. Fakultät II der Universität Zürich,

1982 bis 1986 Dissertation in Hauptfach Mikrobiologie unter der Leitung von Prof. Dr. R. Bachofen,

1982 bis 1986 Assistent am Institut für Pflanzenbiologie der Universität Zürich,

1986 Erwerbung der Schweizer Staatsbürgerschaft,

Bei folgenden Dozenten wurden Vorlesungen und Übungen besucht:

Bächli, Bachofen, Batschelet, Biegert, Billeter, Binder, Birnstiel, Bosshard, Brun, Burla, Chen, Christen, Cook, Dübendorfer, Egger, Eller, Endress, Eugster, Fischer, Gehring, Günter, Hanselmann, Heimgartner, Hofstetter, Hohl, Hsu, Humbel, Kägi, Knüsel, Kummer, Lerch, Meier, Melandri, Oswald, Parish, Paul, Pfluger, Portmann, Rast, Rieber, Ruffner, Schaffner, Schaeppi, Schneider, Sonderegger, Stumm, Wagniere, Wanner, Weber, Wehner, Weissmann, Wilson, Zehnder, Ziswiler, Zürrer.

